

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Aplicação do Método da Média no Volume para Simulação do Tingimento de Fios Empacotados com Corantes Reativos

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal
de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química

Dilênio Pacheco de Souza

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Co-Orientador: Prof^a. Dr^a. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

Florianópolis SC, Fevereiro de 2004.

*Nunca considerem seu estudo como uma obrigação,
mas sim como uma oportunidade invejável de aprender,
sobre a influência libertadora da beleza no domínio do espírito,
para seu prazer pessoal e para o proveito da comunidade
à qual pertencerá o seu trabalho futuro.*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Para realização de um trabalho desta complexidade e que demandou tanto tempo de minha vida, certamente preciso agradecer a muitas pessoas. No entanto, pela falta de espaço não será possível agradecer explicitamente a todos, e por isso peço desculpas a todas estas pessoas.

Primeiramente, gostaria de registrar minha profunda gratidão aos meus pais, Lucenir e Julio, pela excelente educação, atenção e incentivos que recebi durante toda minha vida e também pelo maravilhoso presente que é minha bela família, formada também por meus irmãos, Marcelo e Mariana.

Agradeço também ao meu orientador Antonio Augusto e a minha co-orientadora Selene Maria pela dedicação, confiança e pelos enormes conhecimentos transmitidos durante toda minha graduação, mestrado e doutorado, que transcenderam a área da engenharia.

Aos colegas do LABSIN e do LABMASSA que me auxiliaram durante a realização deste trabalho, principalmente ao Eduardo e a Heloisa pelas intermináveis discussões sobre os diversos problemas em estudo.

Ao amigo Edevilson que sempre me atendeu com enorme presteza e sobretudo com muita alegria e bom humor.

Ao colega Rubens Schulze pelos conhecimentos transmitidos na área têxtil e por viabilizar a realização de parte de meus experimentos.

Ao meu amigo Marcio pela ajuda e compreensão durante todo este período.

Finalmente, a Deus pela saúde física e mental que me proporcionou até o momento.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xii
Simbologia	xiv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – Importância Econômica da Indústria Têxtil	1
1.2 – Motivação pelo Tema	3
1.3 – Objetivos Específicos	6
1.4 – Temática da Tese	7
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 - Tingimento de Produtos Têxteis	9
2.2 - Aplicação dos Corantes as Fibras Têxteis	11
2.2.1 - Tingimento de Fibras	12
2.3 - Tipos de Corantes	15
2.3.1 - Corantes Básicos	16
2.3.2 - Corantes Dispersos	17
2.3.3 - Corantes Reativos	18
2.4 - Equipamentos Utilizados no Processo de Tingimento	23
2.5 - Cinética do Tingimento	24
2.6 - Descrição de Modelos Matemáticos	26
2.7 – Contribuição do Trabalho	29
CAPÍTULO 3 - MODELAGEM MATEMÁTICA	30
3.1 - Modelagem Matemática da Micro-Escala	31
3.1.1 - Problema de Fechamento na Micro-Escala	45
3.2 - Modelagem Matemática da Escala Intermediária	57
3.2.1 - Problema de Fechamento na Escala Intermediária	67

3.3 - Modelagem Matemática da Macro-Escala	79
CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA NUMÉRICA	83
4.1 – Solução das Equações Governantes do Processo de Tingimento	83
4.1.1 – Transformação do Sistema de Coordenadas	85
4.1.2 - Discretização das Equações Governantes	90
4.1.3 - Discretização das Condições de Contorno	98
4.2 - Solução das Equações do Problema de Fechamento da Micro-escala	102
4.3 - Solução das Equações do Problema de Fechamento da Escala Intermediária	105
4.3.1 –Equações do Problema de Fechamento para a região σ	105
4.3.2 - Equações do Problema de Fechamento para a fase β	107
4.4 – Escoamento em Meio Poroso Espacialmente Periódico	109
4.4.1 – Metodologia Computacional Utilizada para Solução do Escoamento em Meio Poroso	112
4.5 – Geração de Malhas Computacionais	115
4.5.1 – Malha para Solução das Equações do Processo de Tingimento	117
4.5.2 - Malha para Solução das Equações do Problema de Fechamento da Micro-escala	119
4.5.3 - Malha para Solução das Equações do Problema de Fechamento da Escala Intermediária	122
CAPÍTULO 5 – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO	125
5.1 - Porosidades	125
5.2 - Vazão de Descarga do Banho de Tingimento	130
5.3 - Equilíbrio entre a Fase Sólida e a Líquida	132
5.4 - Coeficiente Global de Transferência de Massa	134
5.5 - Taxa de Reação de Hidrólise do Corante Reativo	138
5.6 - Taxa de Reação do Corante Reativo com as Fibras de Algodão	143
5.6.1 – Procedimento Experimental	145
5.6.2 – Determinação da Concentração de Corante Reativo	145

5.6.3 – Determinação dos Parâmetros Cinéticos	148
5.7 - Área Interfacial por Unidade de Volume	151
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS NUMÉRICOS E ANÁLISE	155
6.1 – Resultados Numéricos do problema de fechamento da micro-escala	156
6.2 – Resultados Numéricos do Problema de Fechamento da Escala Intermediária	162
6.2.1 – Resultados Numéricos do Problema de Fechamento da Fase β	163
6.2.2 – Resultados Numéricos do Problema de Fechamento da Região σ	173
6.3 – Predição da Cinética de Tingimento	174
6.3.1 – Resultados Experimentais	174
6.3.2 – Simulação Numérica	177
6.3.3 – Análise das Condições Restritivas	183
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	187
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	190

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Bobina de fio	5
Figura 2.1 - Reação de hidrólise de um corante reativo	19
Figura 2.2 - Efeito do tipo de álcali sobre a taxa de hidrólise	21
Figura 2.3 - Efeito do tipo de corante sobre a taxa de hidrólise	21
Figura 2.4 - Efeito da temperatura na taxa de hidrólise	22
Figura 2.5 - Influência da temperatura na cinética e no estado de equilíbrio	25
Figura 3.1 - Esquema representativo da bobina de fio nas diferentes escalas	31
Figura 3.2 - Volume de controle referente à micro-escala	32
Figura 3.3 - Volume de controle referente à escala intermediária	58
Figura 3.4 - Gráfico da concentração pontual no espaço	63
Figura 3.5 – Esquema representativo da macro-escala	79
Figura 3.6 – Esquema do Equipamento para Tingimento de Fios em Bobinas	80
Figura 4.1 – Malha de um sistema de coordenadas cartesianas	85
Figura 4.2 – Malha de um sistema de coordenadas generalizadas	86
Figura 4.3 – Volume de Controle de Integração	91
Figura 4.4 – Volumes de Controle referentes à face leste	99
Figura 4.5 – Arranjo de poros bidimensional de quadrados	103
Figura 4.6 – Célula unitária de um arranjo bidimensional cilíndrico	104
Figura 4.7 – Arranjo de poros bidimensional de cilindros	106
Figura 4.8 – Arranjo de poros bidimensional de cilindros em linha, para a solução do problema de fechamento na fase β	107
Figura 4.9 – Arranjo de poros bidimensional de cilindros em bloco, para a solução do problema de fechamento da fase β	108

Figura 4.10 – Domínio de cálculo do arranjo de poros bidimensional de cilindros em linha	111
Figura 4.11 – Bobina cilíndrica	118
Figura 4.12 – Bobina cônica	118
Figura 4.13 – Malha computacional da bobina cônica	119
Figura 4.14 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo cilíndrico, com ε_γ igual a 0,60	120
Figura 4.15 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo cilíndrico, com ε_γ igual a 0,35	120
Figura 4.16 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo cilíndrico, com ε_γ igual a 0,60	121
Figura 4.17 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo de quadrados, com ε_γ igual a 0,60	122
Figura 4.18 – Malha computacional para solução do problema de fechamento da região σ	123
Figura 4.19 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo de cilindros em linha, com ε_σ igual a 0,60	124
Figura 4.20 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo de cilindros em bloco, com ε_σ igual a 0,60	124
Figura 5.1 – Isotermas de adsorção	132
Figura 5.2 – Isoterma de adsorção do processo de tingimento de fibras acrílicas com o corante básico “C.I Basic Blue 41”	133
Figura 5.3 – Gráfico de k_h versus C_{OH^-}	141
Figura 5.4 – Gráfico de k_h versus $C_{OH^-}^{1/3}$	142

Figura 5.5 – Cálculo de E_a e A_o da equação da taxa de hidrólise	143
Figura 5.6 – Bancada experimental	144
Figura 5.7 – Variação da concentração de corante com o tempo, RB de 1/30	146
Figura 5.8 – Variação da concentração de corante com o tempo, RB de 1/60	147
Figura 5.9 – Variação da concentração de corante ativo com o tempo	147
Figura 5.10 – Método gráfico para o calculo da constante de reação, RB de 1/60	148
Figura 5.11 – Método gráfico para o calculo da constante de reação, RB de 1/30	149
Figura 5.12 – Dependência da constante de reação com RB	150
Figura 6.1 – Valores de B_x com ε_γ igual a 0,84 para (a) Ochoa <i>et al.</i> (1994), (b) Este trabalho	157
Figura 6.2 – Valores de B_x com ε_γ igual a 0,36 para (a) Ochoa <i>et al.</i> (1994), (b) Este trabalho	158
Figura 6.3 – Valores de B_x com ε_γ igual a 0,84 para (a) Ochoa <i>et al.</i> (1994), (b) Este trabalho	158
Figura 6.4 – Valores de B_x com ε_γ igual a 0,36 para (a) Ochoa <i>et al.</i> (1994), (b) Este trabalho	159
Figura 6.5 – Valores de B_x para ε_γ igual a 0,84	160
Figura 6.6 – Difusividade efetiva para variados arranjos de poros e porosidades	161
Figura 6.7 – Difusividade efetiva para problemas de difusão com e sem reação química	162
Figura 6.8 – Campo de velocidade $V_{\beta x}$ no meio poroso	164
Figura 6.9 – Campo de velocidade $V_{\beta y}$ no meio poroso	165
Figura 6.10 – Campo da resultante do vetor velocidade no meio poroso	166
Figura 6.11 – Variação da dispersão total com o número de Peclet	167

Figura 6.12 – Comparação dos resultados teóricos e experimentais da dispersão total	168
Figura 6.13 – Comparação com outros resultados teóricos	169
Figura 6.14 – Comparação dos resultados teóricos e experimentais da dispersão lateral	170
Figura 6.15 – Influência da reação de hidrólise na dispersão total	172
Figura 6.16 – Influência da reação de hidrólise na dispersão lateral	173
Figura 6.17 – Cinética do tingimento de fio de algodão a $40^{\circ}C$.	175
Figura 6.18 – Cinética do tingimento de fio de algodão a $60^{\circ}C$	176
Figura 6.19 – Perfil de concentração do corante “C.I. Reactive Orange 107” a temperatura de $40^{\circ}C$ e concentração inicial igual a $0,846\text{ g/L}$	179
Figura 6.20 – Perfil de concentração do corante “C.I. Reactive Orange 107” a temperatura de $40^{\circ}C$ e concentração inicial igual a $1,470\text{ g/L}$	180
Figura 6.21 – Perfil de concentração do corante “C.I. Reactive Orange 107” a temperatura de $60^{\circ}C$ e concentração inicial igual a $2,060\text{ g/L}$	180
Figura 6.22 – Perfil de concentração do corante “C.I. Reactive Orange 107” a temperatura de $60^{\circ}C$ e concentração inicial igual a $0,408\text{ g/L}$	181
Figura 6.23 – Variação da cinética de tingimento com o aumento Da vazão de reciclo	182
Figura 6.24 – Variação da cinética de tingimento com o aumento da temperatura do banho	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Países produtores têxteis	3
Tabela 2.1 – Aplicação dos corantes às diferentes fibras têxteis	12
Tabela 2.2 – Valores de k_h e k_T para alguns tipos de corantes e álcalis	22
Tabela 4.1 – Definição das variáveis ϕ , Γ^ϕ , η , ϑ e S^ϕ	87
Tabela 4.2 – Termos fontes da Equação (4.1-1)	87
Tabela 4.3 – Definição das variáveis ϕ , Γ^ϕ , a , b e S^ϕ , para solução do problema de fechamento da micro-escala	103
Tabela 4.4 – Definição das variáveis ϕ , Γ^ϕ , a , b e S^ϕ , para solução do problema de fechamento da região σ	106
Tabela 4.5 – Definição das variáveis ϕ , Γ^ϕ e S^ϕ , para solução do escoamento na fase β	111
Tabela 4.6 – Definição das variáveis ϕ , Γ^ϕ , S^ϕ e ρ , para solução do problema de fechamento da fase β	114
Tabela 5.1 – Volume específico de algumas fibras têxteis	127
Tabela 5.2 – Porosidades das bobinas	130
Tabela 5.3 – Valores característicos da Velocidade de Fluxo, Renovação de Banho e Pressão de Descarga	131
Tabela 5.4 – Vazões de descarga nos processos de tingimento em bobina	131
Tabela 5.2 – Porosidades das bobinas	130
Tabela 5.4 – Fator Ψ que define o tipo de empacotamento das partículas	138
Tabela 5.5 – Constante da taxa de reação do corante com a fibra, $a_v _{\gamma\kappa} k$	151
Tabela 5.6 – Áreas interfaciais por unidade de volume, $a_v _{\beta\sigma}$	154
Tabela 6.1 – Valores dos parâmetros do processo de tingimento de fio	

de algodão com o corante reativo “C.I. Reactive Orange 107”	178
Tabela 6.2 – Valores dos parâmetros para avaliação das condições restritivas	184
Tabela 6.3 – Valores das condições restritivas do modelo matemático para o tingimento de fio de algodão com corante reativo “C.I. Reactive Orange 107”	186

SIMBOLOGIA

$a_v _{\beta\sigma}$	- Área por unidade de volume na escala intermediária, $(= A_{\beta\sigma}/\mathcal{V}_\omega)$, [1/L]
$a_v _{\gamma\kappa}$	- Área por unidade de volume na micro-escala, $(= A_{\gamma\kappa}/\mathcal{V}_\omega)$, [1/L]
$\mathcal{A}_{\beta\sigma}$	- Área superficial $\beta\sigma$, [L ²]
$\mathcal{A}_{\beta e}$	- Área superficial nas entradas e saídas da fase β , [L ²]
$\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$	- Área superficial $\gamma\kappa$, [L ²]
$\mathcal{A}_{\gamma e}$	- Área superficial nas entradas e saídas da fase γ , [L ²]
$\mathcal{A}_{\sigma e}$	- Área superficial nas entradas e saídas da fase σ , [L ²]
$A_{\beta\sigma}$	- Área superficial $\beta\sigma$ contida no volume de controle, [L ²]
$A_{\gamma\kappa}$	- Área superficial $\gamma\kappa$ contida no volume de controle, [L ²]
A_i	- Coeficientes da equação discretizada onde $i = P, E, W, S, N$, etc
b	- Variável de fechamento associada com a micro-escala, [L]
b_β	- Variável de fechamento associada com a fase β , [L]
b_σ	- Variável de fechamento associada com a fase σ , [L]
C_1	- Variável definida pela Equação (4.1-15)
C_2	- Variável definida pela Equação (4.1-15)
C_3	- Variável definida pela Equação (4.1-15)
C_A	- Concentração pontual da espécie química A na micro-escala, [M/L ³]
C_{Asol}	Concentração de corante na fase sólida, [M/M]
$\langle C_A \rangle$	- Concentração média superficial da espécie química A na micro-escala, [M /L ³]
\tilde{C}_A	- Desvio espacial da concentração da espécie química A na micro-escala, [M/L ³]
$C_{A\beta}$	- Concentração pontual da espécie química A na fase β , [M/L ³]
$C_{A\sigma}$	- Concentração pontual da espécie química A na fase σ , [M/L ³]
$\langle C_{A\beta} \rangle$	- Concentração média superficial da espécie química A na fase β , [M/L ³]

- $\langle C_{A\sigma} \rangle$ - Concentração média superficial da espécie química A na fase σ , $[M/L^3]$
- $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$ - Concentração média intrínseca da espécie química A na fase β , $[M/L^3]$
- $\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$ - Concentração média intrínseca da espécie química A na fase σ , $[M/L^3]$
- $\tilde{C}_{A\beta}$ - Desvio espacial da concentração da espécie química A na fase β , $[M/L^3]$
- $\langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle$ - Média do desvio espacial da concentração da espécie química A na fase β , $[M/L^3]$
- $\tilde{C}_{A\sigma}$ - Desvio espacial da concentração da espécie química A na fase σ , $[M/L^3]$
- $\langle C_A \rangle^\gamma$ - Concentração média intrínseca da espécie química A na fase γ , $[M/L^3]$
- $\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}$ - Concentração média na área $\gamma\kappa$ da espécie química A , $[M/L^3]$
- \mathcal{D} - Tensor dispersão hidrodinâmica, $[L^2/T]$
- \mathcal{D}_β^* - Tensor dispersão total na fase β , $[L^2/T]$
- $\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma}^\beta$ - Tensor difusividade efetiva na fase β , $[L^2/T]$
- $\mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}$ - Tensor difusividade efetiva na fase $\gamma\kappa$, $[L^2/T]$
- \mathcal{D}_β - Difusividade molecular da espécie química A na fase β , $[L^2/T]$
- \mathcal{D}_σ^* - Tensor difusividade efetiva na fase σ , $[L^2/T]$
- \mathcal{D}_σ - Difusividade molecular da espécie química A na fase σ , $[L^2/T]$
- \mathcal{D}_γ - Difusividade molecular da espécie química A na fase γ , $[L^2/T]$
- D_1 - Variável definida pela Equação (4.2-18)
- D_2 - Variável definida pela Equação (4.2-19)
- D_3 - Variável definida pela Equação (4.2-20)
- D_4 - Variável definida pela Equação (4.2-21)
- h - Coeficiente global de transferência de massa, $[L/T]$
- H - Altura da bobina, $[L]$
- \mathbf{I} - Tensor identidade
- J - Jacobiano da transformação

k	- Constante da taxa de reação do corante com a fibra, $[t^{-1}]$
k_h	- Constante da taxa de hidrólise, $[t^{-1}]$
k_T	- Constante de temperatura da Equação de Arrhenius, $[^{\circ}C^{-1}]$
ℓ_i	- ($i = 1, 2, 3$), Vetor posição relacionado com a periodicidade do modelo estudado, $[L]$
ℓ_{β}	- Comprimento característico associado com a fase β , $[L]$
ℓ_{γ}	- Comprimento característico associado com a fase γ , $[L]$
ℓ_{κ}	- Comprimento característico associado com a fase κ , $[L]$
ℓ_{σ}	- Comprimento característico associado com a fase σ , $[L]$
L_c	- Comprimento característico associado com o termo $\nabla\langle C_A \rangle^{\gamma}$, $[L]$
L_{c1}	- Comprimento característico associado com o termo $\nabla\nabla\langle C_A \rangle^{\gamma}$, $[L]$
L_{ε}	- Comprimento característico associado com o termo $\nabla\varepsilon$, $[L]$
M_P	- Variável definida pela Equação (4.2-3)
$\bullet M_i$	- Variáveis definidas pelas Equações (4.2-7) à (4.2-10), onde $i = e, w, n, s$
$\mathbf{n}_{\beta\sigma}$	- ($= -\mathbf{n}_{\sigma\beta}$), Vetor unitário normal a área $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$
$\mathbf{n}_{\gamma\kappa}$	- Vetor unitário normal a área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$
Pe	- Número de Peclet
Q	- Vazão volumétrica, $[L^3/t]$
r_{σ}	- Raio do volume de controle da micro-escala, $[L]$
r_{ω}	- Raio do volume de controle da escala intermediária, $[L]$
R_I	- Raio do suporte da bobina, $[L]$
R_E	- Raio da bobina, $[L]$
S^{ϕ}	Termo fonte transformado
s	- Variável de fechamento, associada com a micro-escala
t	- Tempo, $[t]$
t^*	- Tempo característico do processo, $[t]$

U	- Componente contravariante do vetor velocidade, [L/t]
\mathbf{u}	- Vetor definido pela Equação (4.1-97)
\mathbf{v}	- Vetor definido pela Equação (4.1-98)
$\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$	- Velocidade média intrínseca do fluido, [L/T]
$\tilde{\mathbf{v}}_\beta$	- Desvio espacial da velocidade, [L/T]
$\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle$	- Média do desvio espacial da velocidade, [L/T]
V	- Volume de banho de tingimento externo à bobina, Equação (3.3-3), [L ³]
\mathcal{V}_σ	- Volume de controle da micro-escala, [L ³]
\mathcal{V}_ω	- Volume de controle da escala intermediária, [L ³]
V_β	- Volume da fase β , [L ³]
V_σ	- Volume da fase σ , [L ³]
V_γ	- Volume da fase γ , [L ³]
V_k	- Volume da fase κ , [L ³]
\mathbf{x}	- Vetor posição que localiza o centroide do volume de controle, [L]
\mathbf{y}	- Vetor posição relativo ao centroide que localiza os pontos na fase β da macroescala, [L]
\mathbf{y}_γ	- Vetor posição relativo ao centroide que localiza os pontos na fase γ da microescala, [L]
W	- Componente contravariante do vetor velocidade, [L/t]

LETRAS GREGAS

α^*	- Componente do tensor métrico da transformação, Equação (4.1-14)
β^*	- Componente do tensor métrico da transformação, Equação (4.1-14)
γ^*	- Componente do tensor métrico da transformação, Equação (4.1-14)
ε_β	- Porosidade da fase β , ($= V_\beta/V_\omega$)

ε_σ	- Porosidade da região σ , ($= V_\sigma/V_\omega$)
ε_γ	- Porosidade da fase γ , ($= V_\gamma/V_\sigma$)
ε_κ	- Porosidade da fase κ , ($= V_\kappa/V_\sigma$)
η	- Variável definida na Tabela (4.1), adimensional
η	- Coordenada do sistema generalizado, no plano transformado, [L]
ξ	- Coordenada do sistema generalizado, no plano transformado, [L]
ρ	- Massa específica, [M/L ³]
ϕ	- Campo escalar geral
ϑ	- Variável definida na Tabela (4.1), adimensional
Γ^ϕ	- Variável definida na Tabela (4.1), [L ² /t]
Ψ	- Variável definida pela Equação (3.1-2), adimensional
δ_β	- Comprimento característico associado com o termo $\nabla \tilde{C}_{A\beta}$, [L]
Ω	- Variável definida pela Equação (3.1-2), adimensional
ϖ	- Variável de fechamento associada com a fase σ , [M/L ³]
φ	- Variável de fechamento associada com a fase β , [M/L ³]
θ	- Fração volumétrica associada com a estimativa da ordem de grandeza dos termos $\tilde{C}_{A\beta}$ e $\tilde{C}_{A\sigma}$
ψ	- Variável de fechamento associada com a fase γ , [M/L ³]

ÍNDICES INFERIORES

e, n, s, w,	- Valores relativos às faces leste, norte, sul, oeste, sudeste, sudoeste,
se, sw,	nordeste e noroeste, respectivamente, do volume de controle centrado
ne, nw	em P
γ	- Valores relativos à fase fluida na micro-escala
κ	- Valores relativos à fase sólida na micro-escala
σ	- Valores relativos à região sólida na escala intermediária
β	- Valores relativos à fase fluida na escala intermediária

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo do processo de tingimento de fios têxteis em bobinas a partir de uma modelagem matemática baseada nas leis de conservação da massa e da espécie química, onde se utiliza o Método da Média no Volume. O modelo é desenvolvido desde a micro-escala, que é formada pelas fibras têxteis em contato com o banho de tingimento contido dentro do fio. A equação obtida na micro-escala possui informações relevantes do processo, sendo estas informações carregadas para a macro-escala, que é formada pelas bobinas de fios e pelo banho de tingimento do equipamento. O modelo matemático final é constituído por duas equações, uma para a fase fluida externa ao fio e outra para o banho de tingimento interno ao fio. Estas duas equações são resolvidas simultaneamente pelo Método de Volumes Finitos, possibilitando a predição da cinética de tingimento. O Método da Média no Volume permite também obter equações para o cálculo dos tensores de difusividade efetiva e de dispersão total nas diversas fases e regiões do problema. Estas equações são chamadas de problemas de fechamento e também são resolvidas pelo Método de Volumes Finitos. Os parâmetros necessários para solução do modelo matemático, tais como a vazão do banho de tingimento sobre a bobina, porosidade nas diversas fases e regiões do problema, área interfacial por unidade de volume, taxas de reações entre outras variáveis relevantes do processo de tingimento de fios, são obtidos experimentalmente por procedimentos descritos neste trabalho. Os resultados numéricos da cinética de tingimento, bem como dos tensores de difusividade efetiva e dispersão total, são comparados aos resultados experimentais, sendo obtida uma excelente concordância em todos os problemas estudados, possibilitando desta forma corroborar o modelo matemático e o algoritmo numérico desenvolvido.

Palavras Chaves: Tingimento Têxtil, Método da Média no Volume, Modelagem e Simulação, Difusividade Efetiva.

ABSTRACT

In this work, a study of the thread dyeing process in bobbins is shown, which the model is based on laws of mass and chemical species conservation, being the Method of Volume Averaging utilized. The model is developed in the microscale, where it is found textile fibers in contact with dyeing bath contained into thread. The obtained equation in the microscale has relevant information of the process, that will be to carry to the upper macroscale, formed by thread bobbins immersed in the dyeing bath inside the equipment. The mathematical model has two equations, the first one is for the dyeing bath into thread, and the second one is the dyeing bath outside thread and inside the bobbins. Both equations are simultaneously solved by the Finite Volume Method, making possible to predict kinetics dyeing process. The Method of Volume Averaging allows to obtain equations for calculating the theoretical effective diffusivity and total dispersion tensors. These equations are denominate closure problem and they are solved by the Finite Volume Method. For solving the mathematical model, some parameters are required, such as the discharge pumped through the bobbins, porosity in the phases, surface area per unit volume, rates of reactions and others important variables of the dyeing process. These parameters are obtained experimentally by procedures described in this work. The obtained results by the model for kinetics dyeing process, effective diffusivity and total dispersion tensors, are compared with experimental data, making possible the corroboration of the mathematical model and the numerical algorithm.

Keywords: Textile Dyeing, Method of Volume Averaging, Modeling and Simulation, Effective Diffusivity.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Importância Econômica da Indústria Têxtil

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentro do segmento industrial, contando com uma posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos e carro-chefe do desenvolvimento de muitos dos chamados países emergentes, que devem à sua indústria têxtil o papel de destaque que exercem, hoje, no comércio mundial de manufaturas. No Brasil, a sua importância não é menor, tendo desempenhado um papel de grande relevância no processo de desenvolvimento do país.

Até a década de 80, a indústria têxtil brasileira, detentora de um mercado interno cativo e em expansão, fechado às importações, tanto de produtos acabados, quanto de insumos e equipamentos, não encontrou estímulo para realizar os investimentos necessários ao acompanhamento do processo de modernização que ocorria em outros países. A partir dos anos 90, com a abertura do mercado local à concorrência internacional e, mais tarde, com a estabilização da moeda brasileira, viu ser modificado por completo o cenário econômico que a havia levado a instalar-se e a crescer no País. Exposta de forma abrupta e mal planejada a um novo padrão de concorrência, teve de empreender um árduo esforço para se reposicionar e voltar a ser competitiva, só que, desta vez, em termos globais.

A importância do setor têxtil na economia brasileira é imensa, com um faturamento total equivalente a 4,4 % do PIB brasileiro (que representa o valor agregado de cada segmento econômico) e empregando cerca de 1,9 % da população ativa, certamente este é um setor de grande relevância para a economia do país e com forte impacto social. Destaca-se ainda a possibilidade da expansão das exportações dos produtos têxteis brasileiros, o que torna este setor ainda mais promissor.

Utilizando-se como base os dados coligidos pela ITMF (International Textile Manufacturers Federation), entidade que congrega os representantes dos principais países produtores, e da OMC - Organização Mundial do Comércio, pode-se verificar que o mercado têxtil mundial vem registrando uma significativa expansão, tanto no que se refere aos montantes produzidos quanto ao comércio entre os grandes países produtores e consumidores. Este crescimento tem sido possibilitado pela expansão no número de consumidores em todo o mundo, pelo aumento da renda nos países mais desenvolvidos e pela abertura dos mercados ao comércio internacional. A partir de 2005, com o término do sistema de quotas para exportação de têxteis, é provável que o comércio mundial possa apresentar uma expansão ainda maior.

Como país produtor de artigos têxteis, o Brasil exerce um papel importante no cenário mundial, posicionando-se em 6º lugar na produção de fios, filamentos e tecidos planos, em 2º lugar no que se refere aos tecidos de malha e em 5º em confeccionados. A Tabela 1.1 apresenta o posicionamento do Brasil nestes setores.

Entretanto, em termos de comércio internacional, a presença do Brasil ainda é muito pequena, estando o país apenas entre os 35 maiores exportadores e 31 maiores importadores de têxteis e confeccionados do mundo, o que lhe confere um papel secundário neste mercado. Salientando-se a necessidade do Brasil exportar para propiciar um crescimento sustentável, é necessário que os investimentos em tecnologia e pesquisa aumentem, proporcionando um aumento da qualidade e da competitividade dos produtos têxteis nacionais.

Tabela 1.1 - Países produtores têxteis.

Países (Toneladas)	Fios/Filamentos	Tecidos	Malhas	Confecções
EUA	4.949.550	3.467.730	892.398	3.954.787
China	4.481.400	5.924.160	-	5.331.744
Taiwan	4.074.724	3.186.354	211.603	1.376.321
Índia	4.098.390	4.446.715	168.956	3.922.768
Coréia do Sul	4.098.390	4.446.715	168.956	3.922.768
Brasil	1.750.331	1.090.710	505.002	1.286.826
Paquistão	1.626.664	1.092.518	-	641.716
Japão	1.098.473	654.580	111.252	631.490
Outros	2.504.240	1.606.911	35.374	982.390
Total	28.682.162	25.916.393	2.093.541	22.050.810

Fonte: ITMF – Países membros

As exportações de janeiro a junho de 2003 apresentaram aumento de 30,49 % quando comparadas ao mesmo período de 2002, segundo dados da ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Estes dados evidenciam um mercado promissor, no qual o Brasil pode ter maior participação.

O estado de Santa Catarina tem por sua vez, uma posição de destaque no cenário nacional, sendo a região do Vale do rio Itajaí, e do rio Itapocu, um dos maiores pólos têxteis brasileiro.

1.2 – Motivação pelo Tema

Os produtos têxteis são utilizados para diferentes finalidades, sendo que a mais conhecida é a confecção de roupas. As roupas são confeccionadas com malhas e tecidos planos, que são produzidos a partir dos fios. Estas fibras, que formam os fios podem ser naturais ou sintéticas, sendo de algodão a mais utilizada pela indústria. As fibras sintéticas, como as de poliéster e acrílico, vem tendo um emprego crescente na indústria têxtil.

A indústria têxtil é formada basicamente por quatro segmentos bem distintos na cadeia produtiva: fiação, tecelagem/malharia, beneficiamento e confecção. O primeiro tem o objetivo de transformar as fibras têxteis em fios; o segundo a produção das malhas e tecidos a partir dos fios; o terceiro segmento é onde ocorre o acabamento dos produtos têxteis, sendo este segmento o de maior demanda tecnológica na indústria têxtil.

Na fiação e tecelagem/malharia estão envolvidas principalmente transformações mecânicas. No beneficiamento ocorrem transformações físicas e químicas, onde é consumido um grande número de reagentes químicos como os alvejantes, corantes e produtos auxiliares, assim como um grande volume de água. A aplicação de tecnologias avançadas é requerida no beneficiamento, para a obtenção de maior eficiência no processo, resultando em um menor consumo de água e produtos químicos. O acabamento é a parte mais importante e onerosa do produto têxtil final, sendo conseqüentemente a etapa que agrega maior valor, conforme Araújo e Melo e Castro (1984).

O tingimento do material têxtil é uma das etapas do acabamento, sendo este feito diretamente na malha, no tecido ou sobre os fios. O tingimento dos fios antes da etapa de malharia e tecelagem, proporciona maior qualidade ao produto final quando comparada com a do processo tradicional de tingimento da malha ou tecido pronto.

Os fios podem ser tintos em meadas ou empacotados em forma de bobinas, conforme mostra a Figura 1.1. O processo de tingimento de fios empacotados caracteriza-se pela passagem contínua do banho de tingimento através da bobina de fio. Esta passagem do fluido pode ser de dentro para fora da bobina ou vice-versa e deve ocorrer até o esgotamento do corante que é a transferência máxima do corante contido no banho para os fios, conforme Cegarra *et al.* (1992).

Os corantes são os responsáveis pelo tingimento das fibras e conseqüentemente dos fios. Eles são classificados conforme sua composição química como ácido, básico, direto, disperso, reativo, entre outros. Cada corante é utilizado para tingir determinados tipos de fibras, dependendo da interação fibra-corante que é, por sua vez,

condicionada às propriedades físicas e químicas dos corantes e das fibras (Trotman, 1984).



Figura 1.1 – Bobina de fio

O desenvolvimento de novos corantes e fibras têxteis, bem como a necessidade de maior competitividade das indústrias têxteis, vem forçando de forma significativa a geração de novos métodos de tingimento e influenciando de maneira fundamental a geração de novas tecnologias de tingimento. O objetivo principal destes avanços tecnológicos é propiciar melhores condições termodinâmicas e cinéticas ao tingimento. Estes avanços tecnológicos são decorrentes do grande número de trabalhos existentes na área de tingimento têxtil. Estes trabalhos são em grande parte na área experimental, onde se estudam os diversos problemas encontrados no processo de tingimento, visando uma melhora na eficiência deste processo e um aumento da qualidade do produto têxtil final. Porém, o número de trabalhos na área têxtil que aplicam técnicas numéricas é muito pequeno.

A importância da aplicação de técnicas numéricas como uma ferramenta adicional que visa um entendimento maior do fenômeno em estudo, e um conseqüente avanço tecnológico já foi apreciado em diversas áreas da engenharia. Devido a estes fatores e a carência deste tipo de estudo na área têxtil propõe-se um trabalho focado na área numérica.

Os trabalhos de Revello *et al.* (2001) e Revello (2002) realizados na área numérica, apresenta um modelo matemático composto por uma única equação, sendo esta capaz de simular apenas o tingimento de fios de acrílico e poliéster e mesmo assim apresenta-se como uma das maiores contribuições na área numérica sobre o assunto. A modelagem matemática desenvolvida no presente trabalho é composta por duas equações, sendo que estas incorporam os termos de adsorção e de reação homogênea e heterogênea, possibilitando o estudo do processo de tingimento de fios empacotados em bobinas, com diferentes classes de corantes e fibras têxteis, caracterizando-se como uma contribuição inédita do trabalho. Também são resolvidos os problemas de fechamento da micro-escala e escala intermediária, o que possibilita calcular teoricamente os tensores “difusividade efetiva” e os tensores “dispersão total”, constituindo esta etapa em outra importante contribuição deste trabalho. Alguns parâmetros do processo são obtidos experimentalmente neste trabalho, tornando-se também outra contribuição.

1.3 – Objetivos Específicos

Os principais objetivos deste trabalho são:

- i. Estudar o processo de tingimento de fios em bobinas que ocorre na cadeia produtiva da Indústria Têxtil, verificando e quantificando os parâmetros pertinentes do processo (temperatura, relação de banho, velocidade do fluido, entre outros);
- ii. Desenvolver um modelo matemático, a partir das equações de conservação da massa e da espécie química; este modelo é desenvolvido a partir da micro-escala, com aplicação do Método da Média no Volume, descrito por Whitaker (1985). Este método permite obter um modelo mais consistente com os fenômenos envolvidos e, conseqüentemente, uma maior concordância entre os resultados preditos pelo modelo e os dados experimentais;

- iii. Calcular a difusividade efetiva e a dispersão hidrodinâmica dentro da bobina pela aplicação do Método da Média no Volume, sem a necessidade de correlações empíricas ou ensaios experimentais. Estas equações permitem calcular a difusividade efetiva e a dispersão hidrodinâmica dentro dos poros, para diferentes porosidades, tipos de poros, números de Reynolds e Peclet, bem como para diferentes corantes;
- iv. Medir experimentalmente a taxa de reação do corante reativo com as fibras têxteis, a porosidade, bem como a taxa de transferência de corante do banho de tingimento para os fios têxteis. Os experimentos serão realizados em um equipamento de tingimento utilizado pela indústria têxtil;
- v. Discretizar as equações do modelo matemático e as equações dos problemas de fechamento, utilizando-se o Método de Volumes Finitos;
- vi. Desenvolver um algoritmo numérico, validar o modelo matemático desenvolvido e simular o processo de tingimento de fios empacotados para diferentes condições de operação.

1.4 – Temática da Tese

O conteúdo principal de cada capítulo deste trabalho de tese é descrito a seguir:

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica - É realizada uma revisão bibliográfica relativa ao processo de tingimento de fios em bobinas, salientando os principais estudos sobre a modelagem matemática deste processo.

Capítulo 3 – Modelagem Matemática - É proposto um modelo matemático que se baseia nas leis de conservação da massa e da espécie química, desenvolvido a partir da micro-escala; escala onde se encontram as fibras têxteis em contato com o banho de tingimento no interior do fio. A equação obtida na micro-escala é transportada para a macro-escala (região formada pela bobina de fio e pelo banho de tingimento ao redor dela), conduzindo, assim, as informações da micro-escala para a macro-escala. O

modelo matemático final é composto por duas equações, uma para a fase fluida dentro do fio e outra para a fluida fora do fio. O que permite obter as diferenças das concentrações em ambos os casos, facilitando as análises das ordens de grandeza das diversas resistências à transferência de massa.

Capítulo 4 - Metodologia Numérica - Neste capítulo apresenta-se a discretização das equações do modelo desenvolvido, bem como dos problemas de fechamento, utilizando-se o Método de Volumes Finitos. Também são apresentados alguns detalhes numéricos como o esquema de interpolação usado, a transformação do sistema de coordenadas cilíndricas para o generalizado, a estratégia de geração da malha computacional, entre outros.

Capítulo 5 – Avaliação dos Parâmetros do Processo – Os equipamentos e os procedimentos que levam à obtenção experimental dos parâmetros inerentes ao processo de tingimento de fios em bobinas são apresentados neste capítulo. Também é apresentado o equipamento de tingimento utilizado para obtenção experimental da cinética de tingimento de diversos tipos de fios empacotados em bobinas.

Capítulo 6 – Resultados Numéricos – Apresenta-se os experimentos numéricos utilizados para corroborar o modelo matemático desenvolvido neste trabalho. Os resultados numéricos da cinética de tingimento são comparados aos experimentais realizados na própria indústria têxtil, sendo feita também uma análise do grau de influência de alguns parâmetros operacionais do processo de tingimento. Os resultados das soluções dos problemas de fechamento também são apresentados neste capítulo e comparados aos resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura.

Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões – Neste capítulo apresentam-se as conclusões sobre os fenômenos estudados e algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O principal objetivo deste capítulo é apresentar ao leitor, de forma sucinta, os principais tópicos relacionados ao desenvolvimento do presente trabalho, sendo apresentada uma fundamentação teórica e uma revisão bibliográfica sobre o processo de tingimento de fios, realçando as principais características dos corantes reativos que são utilizados para as simulações numéricas neste trabalho. São também apresentados os principais trabalhos encontrados na literatura, cujas contribuições são utilizadas como base para o desenvolvimento desta tese, com ênfase aos trabalhos realizados na área de modelagem matemática.

2.1 – Tingimento de Produtos Têxteis

O tingimento é uma operação destinada a colorir uniformemente os materiais têxteis. Ele consiste na transferência de um ou mais corantes do banho de tingimento para as fibras têxteis. A maioria dos processos de tingimento são reversíveis, onde a concentração de corante na fibra aumenta com o tempo de tingimento, até atingir o equilíbrio termodinâmico entre a concentração de corante no banho e na fibra têxtil.

Todo processo de tingimento têxtil é composto pelas fibras têxteis, água, corante e compostos aditivos, conforme Perkins (1995). Cada um destes quatro

componentes interage entre si de formas diferentes, influenciando diretamente na obtenção de um processo de tingimento eficiente.

As interações entre as fibras têxteis e a água são determinantes na escolha do corante a ser aplicado. Por exemplo, as fibras hidrófilas, tais como a lã e o algodão atraem a água, ocasionando um inchamento da fibra. Este inchamento favorece a difusão do corante para as fibras, possibilitando a utilização de moléculas de corantes grandes. Por outro lado, as fibras hidrofóbicas, como o poliéster, não sofrem inchamento com a presença de água, sendo necessária a utilização de moléculas pequenas de corantes. Normalmente, as moléculas menores apresentam melhores propriedades de solidez (quando os outros fatores são iguais), pois estas difundem até os menores poros (Perkins (1995)).

Os corantes podem ser classificados em iônicos e não iônicos quanto às interações com a água. Os corantes iônicos interagem bem com a água, já os não iônicos têm uma baixa interação, sendo necessária a aplicação de surfactantes para que estes possam se dispersar na água e serem adsorvidos na superfície da fibra. Porém, a interação mais forte entre os corantes e a água, que influencia com mais intensidade o processo de tingimento, ocorre quando se aplica corantes reativos. Este tipo de corante quando em contato com a água hidroliza-se, perdendo a reatividade com a fibra ao longo do tempo. A taxa de hidrólise foi determinada experimentalmente por Ruiz (1987), que mediu o consumo de corante reativo com o tempo.

O processo de tingimento têxtil é caracterizado pela atração entre o corante e as fibras têxteis. Esta atração promove a transferência do corante desde o banho de tingimento até as fibras. A intensidade desta atração depende da interação do par corante/fibra, que determina as características de solidez do produto têxtil final, conforme Robledo (1995).

A interações entre os corantes e as fibras podem ser de três tipos: interações secundárias, iônicas e covalentes. As interações secundárias podem ser exemplificadas pelas pontes de hidrogênio e pelas forças de *Van der Waals*. Normalmente, quando os corantes estão ligados as fibras por interações secundárias, necessita-se de múltiplas ligações de uma única molécula de corante com a fibra. Portanto, os corantes que se

aderem através de forças secundárias são em geral estruturas de grande peso molecular e relativamente grandes, que podem ter uma grande área de interação com as moléculas da fibra.

A ligação iônica é mais forte que as interações secundárias. Esta é formada por uma fibra que possui grupos ácidos e um corante com grupos básicos, como por exemplo as fibras acrílicas e corantes básicos (catiônicos), ou quando se tem corantes ácidos com fibras que possuem grupos básicos (fibras de nylon).

A união covalente é induzida por uma reação química entre o corante e a fibra. Esta reação ocorre depois da atração e absorção dos corantes pelas fibras através das interações secundárias. A ligação covalente é muito forte e resistente, resultando em produtos têxteis tingidos com uma excelente solidez a lavagem.

Alguns tipos de corantes são solúveis em água durante a etapa de aplicação, mas são convertidos em pigmentos nas etapas finais do tingimento. Estes corantes na forma de pigmentos não tem afinidade com as fibras e simplesmente estão ligados fisicamente. A extrema insolubilidade deste corante na água contribui para uma boa solidez da cor à lavagem, mas a sua solidez a fricção é baixa (Perkins (1995)).

2.2 – Aplicação dos Corantes as Fibras Têxteis

Existem diferentes tipos de corantes, sendo cada um produzido para aplicação em determinadas espécies de fibras têxteis. Estima-se que atualmente existam mais de 25 mil marcas de corantes, correspondendo a 5 mil espécies químicas definidas. Algumas vezes um mesmo corante é rotulado de maneira diferente dependendo de seu uso.

Na Tabela 2.1 encontram-se os diferentes tipos de corantes, de acordo com a classificação por utilização, bem como a sua aplicação às diferentes fibras têxteis (Araújo e Melo e Castro, 1984).

Pode-se observar através da Tabela 2.1, que as fibras têxteis são classificadas em três grandes grupos: as protéicas, as celulósicas e as hidrofóbicas. As hidrofóbicas

por sua vez se dividem nos acetatos de celulose, nas poliamidas, no poliéster e nas acrílicas.

Tabela 2.1 – Aplicação dos corantes às diferentes fibras têxteis.

Tipo de Fibra	Protéica (lã, seda)	Celulósica (algodão)	Acetato e Triacetato	Poliamida	Poliéster	Acrílica
Tipo de Corante						
Ácido	Excelente	Ruim	Ruim	Excelente	Ruim	Ruim
Azóico	Ruim	Excelente	Bom	Bom	Bom	Bom
Básico	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Excelente
de Cuba	Bom	Excelente	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim
Direto	Bom	Excelente	Ruim	Bom	Ruim	Ruim
Disperso	Ruim	Ruim	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
de Oxidação	Ruim	Bom	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim
Reativo	Excelente	Excelente	Ruim	Bom	Ruim	Ruim
Sulfuroso	Ruim	Excelente	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim

Fonte (Araújo e Melo e Castro, 1984)

2.2.1 – Tingimento de Fibras

Fibras Protéicas

As fibras animais, como a lã e a seda, são fibras protéicas e como tais, devem ser preferencialmente tingidas em meio ácido, pois são degradadas em meio alcalino. As fibras protéicas são raramente lavadas a temperaturas superiores a 40 °C, portanto os níveis de solidez requeridos não são normalmente elevados.

Os corantes que melhor se adaptam as fibras protéicas são os ácidos, pois são de fácil aplicação e com vasta gama de cores, possuindo boa solidez a luz, mas em

algumas ocasiões a solidez à lavagem é insatisfatória. Os corantes a mordente também obtêm bons resultados, sendo estes similares aos corantes ácidos adicionados de um metal (mordente), o qual reforça a ligação fibra-corante, e como tal aumenta a solidez. Já os corantes metálicos possuem solidez a lavagem satisfatória e aplicação rápida. Os corantes reativos, que como o nome indica, reagem com a fibra resultando numa boa solidez (Araújo e Melo e Castro, 1984).

Fibras Celulósicas

A celulose é o mais abundante polímero encontrado na natureza, milhares de toneladas são produzidas anualmente através da fotossíntese em todo o planeta. A celulose constitui o principal material de sustentação das plantas terrestres, possuindo também grande importância industrial, como matéria-prima para a indústria têxtil e de papel, dentre inúmeras outras. Fibras de madeira são muito curtas para serem fiadas em fios têxteis, além disso a celulose nela contida deve ser dissolvida em um solvente adequado e regenerada para se tornar usável. Fibras longas de celulose podem ser extraídas de certas plantas com um tratamento de purificação relativamente simples, sendo o algodão a principal entre estas fibras. O linho, juta e rami são outras fibras de origem celulósica de importância industrial.

As fibras de algodão correspondem a 53 % de todas as matérias-primas têxteis utilizadas no Brasil. Estas são produzidas pelas sementes das plantas do gênero *Gossypium* e possuem a forma achatada, variando entre 12 e 20 μm de largura e 9 a 60 mm de comprimento, dependendo do local de produção do algodão (Erhardt *et al.*, 1973).

As fibras vegetais não possuem a uniformidade das fibras sintéticas, existindo variações que afetam o processo de tingimento, tais como a proporção entre as regiões cristalinas e amorfas da fibra, tipo de impurezas incrustadas, como matérias oleosas e ceras. O tingimento das fibras celulósicas pode ser efetuado por uma grande variedade de corantes, que podem obter desde baixos a elevados índices de solidez. Dentre eles pode-se citar os corantes reativos, diretos, de cuba, sulfurosos, dentre outros.

Fibras Acrílicas

As fibras acrílicas possuem normalmente grupos com características aniônicas, e portanto com afinidades para com os corantes catiônicos (básicos). Estes corantes conduzem a ótimos níveis de solidez, mas a sua aplicação exige cuidados especiais para a obtenção de um tingimento uniforme.

Devido à baixa massa específica das fibras de acrílico e suas excelentes propriedades de isolamento térmico, são largamente utilizadas na confecção de roupas de inverno, sendo a fibra sintética preferida para substituir a lã. As fibras de acrílico estão ganhando importância a cada ano, correspondendo atualmente a aproximadamente 10 % de todas as fibras utilizadas no Brasil.

Fibras Hidrofóbicas

A principal fibra classificada como hidrofóbica é o poliéster. A produção da fibra de poliéster teve o maior crescimento dentre todas as fibras na década de 90, com uma participação no mercado em 2001 de aproximadamente 17 % das fibras produzidas no Brasil. O desenvolvimento de novas tecnologias, especialmente na produção de micro-fibras e nos tecidos de peso reduzido, associado à versatilidade e a aparência estética, contribuíram para o grande crescimento da produção de fibras de poliéster.

Os países da Ásia dominam o mercado de poliéster, sendo que 50 % da produção mundial concentra-se em quatro países: Japão, Coreia, Taiwan e China. Estes países além de terem uma produção a baixos custos, consolidaram sua posição através da inovação e alta tecnologia no acabamento.

O poliéster oferece algumas vantagens, a principal é que este substrato é mais limpo e uniforme que as fibras naturais e algumas sintéticas, como a poliamida, o que facilita o aumento da produtividade, principalmente na etapa de tingimento. As fibras de poliéster praticamente só podem ser tingidas com corantes dispersos, Cunningham (1995).

Mistura de Fibras

As misturas de fibras permitem melhorar as propriedades do material têxtil, bem como diminuir os custos, e por isso é cada vez mais aplicada na indústria têxtil. Para tingir estes artigos pode-se proceder de três formas: tingir só uma das fibras, em geral, a fibra protéica ou a celulósica, deixando a outra branca. Este procedimento é válido nos casos onde se tem fibras em pequenas percentagens, ou quando se deseja obter efeitos mesclados; a segunda forma é tingir ambas as fibras na mesma cor e tonalidade, chama-se tingir tom sobre tom. Se as fibras da misturas tiverem comportamento de tingimento distintos, utilizam-se corantes diferentes, cuja concentração e fixação são reguladas independentemente; e por último, tingir as fibras com corantes diferentes, específico para cada fibra, quando se tratar de artigos com fibras onde o comportamento do tingimento é oposto. Obtêm-se neste caso um efeito multicolorido.

2.3 – Tipos de Corantes

O avanço tecnológico na produção de corantes foi considerável nas últimas décadas, principalmente com a produção de novos corantes sintéticos, que os torna mais eficientes. Estes corantes permitem diminuir os custos de produção, bem como aumentar a qualidade do produto final, pois suas propriedades são mais uniformes que as dos corantes naturais. Estes últimos dependem muito da região onde foram produzido, da safra, entre outras variáveis incontrolláveis.

Os corantes se dividem em vários tipos, sendo que cada um é aplicado para determinadas espécies de fibras, conforme apresentado na Tabela 2.1. Neste trabalho é feita uma revisão bibliográfica sobre os corantes básicos, dispersos e reativos.

2.3.1 – Corantes Básicos

No tingimento de fibras com corantes básicos, é necessário levar em conta a taxa de saturação da fibra, a qual depende fortemente do tipo de fibra a ser tingida. Quando se combinam diferentes corantes, é ainda necessário ter em conta o seu comportamento cinético. Se houver corantes com comportamentos bastante distintos, podem haver diferenças de tonalidade no produto tingido.

A fixação dos corantes básicos abaixo da temperatura de transição vítrea é quase nula, mas acima desta temperatura a fixação ocorre muito rapidamente, o que pode ocasionar problemas de manchamento. Para reduzir este problema, utilizam-se normalmente agentes retardantes (forma mais comum), ou regula-se a velocidade de tingimento com a subida lenta da temperatura, de acordo com a percentagem de esgotamento.

Os corantes básicos são aplicados normalmente para tingir fibras acrílicas, mas também podem ser utilizados no tingimento das fibras protéicas. O tingimento das fibras acrílicas com corantes básicos inicia-se normalmente a 60 °C, aumentando lentamente para a faixa de 80 a 100 °C. A solidez obtida é boa, principalmente aos tratamentos a lavagem e a luz.

O tingimento com corantes básicos ocorre até atingir o esgotamento do corante, ou seja, o equilíbrio entre a concentração de corante no banho de tingimento e na fibra tingida. Este equilíbrio pode ser calculado através da isoterma de adsorção do tipo Nernst, dada pela Equação (2.1).

$$C_{As} = K_{eq} C_A \quad (2.1)$$

onde C_{As} e C_A expressam, respectivamente, as concentrações do corante na fibra e no banho de tingimento e K_{eq} é a constante de equilíbrio entre a fibra e o banho.

O valor da constante de equilíbrio é dependente do par corante/fibra, dos auxiliares utilizados no tingimento e da temperatura. Conforme Revello *et al.* (2001), o produto da constante de equilíbrio pela área interfacial por unidade de volume para o corante básico “C.I Basic Blue 41” com fibras acrílicas, a 102 °C, é igual a 4,1.

2.3.2 – Corantes Dispersos

Os corantes dispersos apesar de praticamente insolúveis na água, são substantivos com as matérias hidrofóbicas e, por apresentarem uma ligeira solubilidade em água, permitem tingir por esgotamento.

As fibras hidrofóbicas, como o poliéster, o acetato e o triacetato de celulose, praticamente só podem ser tingidos pelos corantes dispersos, conduzindo a boa solidez. No caso da fibra de poliéster, embora sua fixação seja difícil, pois são necessárias temperaturas superiores ao ponto de ebulição da água ou então a presença de aditivos especiais, os níveis de solidez adquiridos são muito bons. Os corantes dispersos podem ser também aplicados para as fibras de poliamida e acrílicas, mas os níveis de solidez nem sempre são aceitáveis.

No caso das fibras de poliéster, que têm pouco inchamento na presença de água, só é possível tingi-las a altas temperaturas, em torno de 120 a 140 °C. O que obriga a um tingimento sob pressão, ou introduzindo na solução substâncias que incham as fibras, chamados de “*carries*”.

Os corantes dispersos são não-iônicos e pouco solúveis em água, e nos processos por esgotamento o tingimento ocorre através da transferência convectiva do corante para a superfície da fibra, seguido de uma lenta difusão dentro do polímero e pela adsorção do corante na fibra (Cunningham, 1995).

A concentração de corante aceita pelo poliéster é dependente do valor de saturação que é função do agente dispersante, assim como da natureza química do corante.

2.3.3 – Corantes Reativos

O tingimento das fibras celulósicas com corantes reativos torna-se cada vez mais importante na indústria têxtil. Observou-se um grande avanço no tingimento com este tipo de corante na última década, tanto na parte química, quanto no processo de tingimento.

Existem vários tipos de corantes para o tingimento de fibras celulósicas. As vantagens dos corantes reativos podem ser resumidas em: ampla gama de cores, tons vivos e brilhantes, métodos de operações simples, alta produtividade, segurança no trabalho, fácil manipulação, ótimo grau de solidez e inúmeras possibilidades de aplicação, conforme Carbona (1983). Com o crescimento espetacular do mercado de roupas casuais nos últimos 15 anos, os corantes reativos oferecem o brilho, a economia e a facilidade de aplicação requerida pela indústria.

De um ponto de vista ambiental, certos corantes reativos têm sido submetidos a crescente pressão em anos recentes. O maior impacto ambiental do tingimento com corantes reativos vem de dois aspectos do processo de tingimento: o desperdício de corante pode ser reduzido por um maior planejamento do processo de produção e por desenvolvimentos na indústria de maquinário têxtil; o outro lado do problema aparece ao final do processo de tingimento, onde o corante não fixado tem de ser removido por banho que é finalmente descarregado no efluente. Assim para minimizar a cor no líquido de lavagem, os desenvolvimentos de corantes reativos têm se concentrado no aumento da fixação à fibra, deixando menos corantes não fixados para lavar. Para maximizar os níveis de fixação, corantes reativos bifuncionais tem sido utilizado, bem como corantes heterobifuncionais.

Os corantes reativos podem ser aplicados em processos contínuos ou por esgotamento. Cada um destes processos necessita de determinadas características específicas do corante. O corante reativo para o processo por esgotamento, processo este estudado neste trabalho, necessita das seguintes características, Salas (1986):

1. Alta substantividade: moléculas grandes;

2. Bom poder de igualação: este item parece contraditório com o anterior, já que uma molécula grande implica em alta substantividade e baixo poder de difusão. Mas não se pode esquecer que a medida que se aumenta a temperatura aumenta-se também a velocidade de difusão, fazendo com que um corante de molécula grande, tenha tão boa ou melhor igualação a uma temperatura de 80 °C em relação a uma molécula pequena a 40 °C;
3. Baixa reatividade: em processos por esgotamento utiliza-se muita água para dissolver os corantes, e caso utilize-se um corante com alta reatividade as perdas por hidrólise são muito grandes;
4. Equilíbrio altamente deslocado para a reação com a fibra em relação à hidrólise, garantindo boa eficiência e baixa quantidade de corante não fixado;
5. Alta energia de ligação, para evitar a quebra das ligações já formadas com a fibra, possibilitando bons níveis de solidez;
6. Rendimento independente da relação de banho, facilitando a reprodutividade das partidas.

Nos processos de tingimento que se utilizam corantes reativos, a taxa de hidrólise é sem dúvida, uma variável importante e que não pode ser negligenciada. A reação do corante com o íon hidroxila pode em alguns casos diminuir muito o rendimento do processo de tingimento. Na Figura 2.1 é apresentada a reação do corante reativo da classe monoclortriazina com o íon hidroxila, ilustrando um tipo de hidrólise. Neste caso o íon hidroxila é adicionado ao grupo triazina, formando um novo composto, 2-monohidroxitriazina (Klancnik e Gorenssek, 1997).

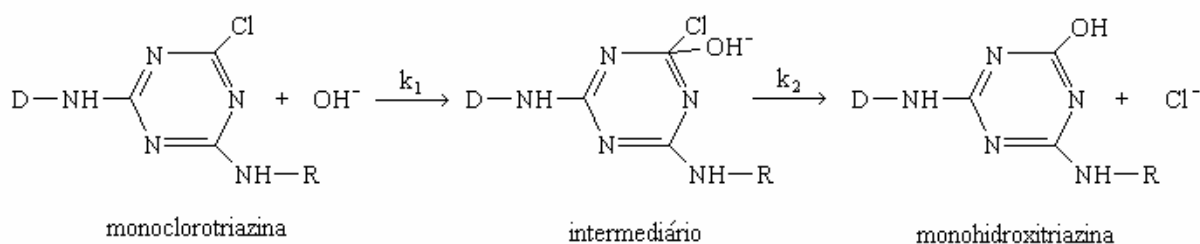


Figura 2.1 – Reação de hidrólise de um corante reativo

O processo de transferência do corante reativo para a fibra tem quatro etapas: difusão do corante na fibra, adsorção/reação do corante, fixação e desorção do corante, sendo esta última etapa não considerada no presente trabalho. A etapa controladora determinará as condições particulares do processo de transferência. No entanto, o rendimento depende das magnitudes relativas entre a taxa de transferência de corante para a fibra e a taxa de hidrólise do corante.

Hidrólise do Corante Reativo

O cálculo experimental da taxa de hidrólise tem sido tema de muitos trabalhos, pode-se citar os trabalhos de Ruiz e Remedía (1987), Wen *et. al* (1989), Klancnik e Gorenssek (1997) que mediram a velocidade de hidrólise para os corantes “C.I. Reactive Red 43 (I)” e “C.I. Reactive Red 141 (II)” a 20 e 80 °C, o trabalho de Dongzhi *et. al* (1997) que calcula a velocidade de hidrólise de vários corantes reativos numa faixa de 60 a 130 °C, dentre outros.

Ruiz e Remedía (1987) mediram a velocidade de hidrólise para quatro corantes reativos de adição, sendo que um destes corantes (Amarelo ouro RNL) é utilizado nos tingimentos estudados neste trabalho. O corante amarelo ouro RNL, como é comercialmente chamado, é denominado também de “C.I. Reactive Orange 107”.

Os autores citados acima afirmam que a reação de hidrólise é uma reação de pseudo-primeira ordem, sendo descrita pela Equação (2.2).

$$r_h = \frac{dC_A}{dt} = -k_h C_A \quad (2.2)$$

onde C_A é a concentração de corante reativo, k_h é a constante da taxa de hidrólise e t é o tempo.

O valor de k_h depende, por sua vez, do tipo de corante reativo, da temperatura e do pH do processo. Esta dependência pode ser evidenciada nas taxas de hidrólise mostradas nas Figuras 2.2, 2.3 e 2.4, obtidas do trabalho de Ruiz e Remedía (1987).

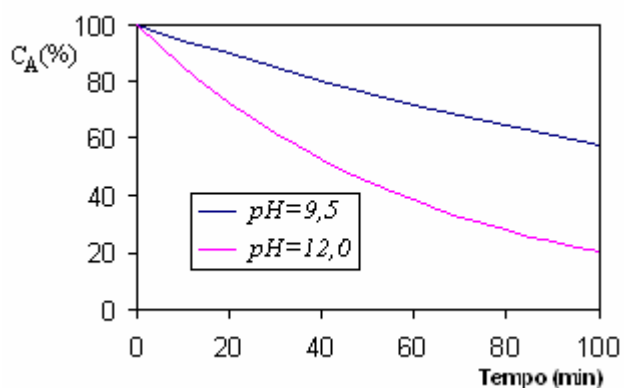


Figura 2.2 - Efeito do pH sobre a taxa de hidrólise (Ruiz e Remedía, 1987).

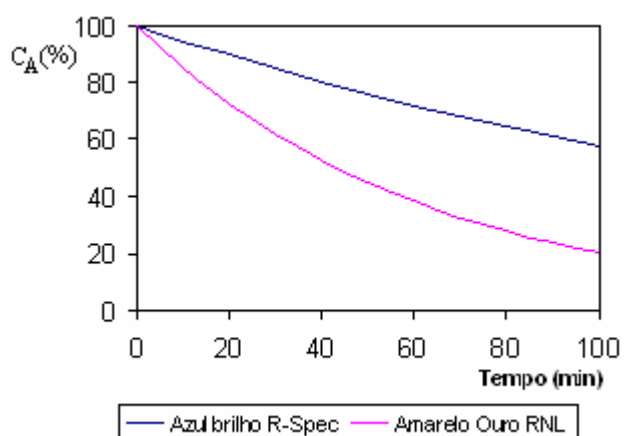


Figura 2.3 - Efeito do tipo de corante sobre a taxa de hidrólise (Ruiz e Remedía, 1987).

A variação da constante da taxa de hidrólise com a temperatura segue a relação dada pela Equação (2.3).

$$k_h(T) = k_h(T_o) e^{E(T-T_o)} \quad (2.3)$$

onde E é uma constante relativa ao gradiente de temperatura, $k_h(T_o)$ é o fator pré-exponencial, T_o a temperatura onde já se conhece k_h e T a temperatura que deseja-se calcular k_h .

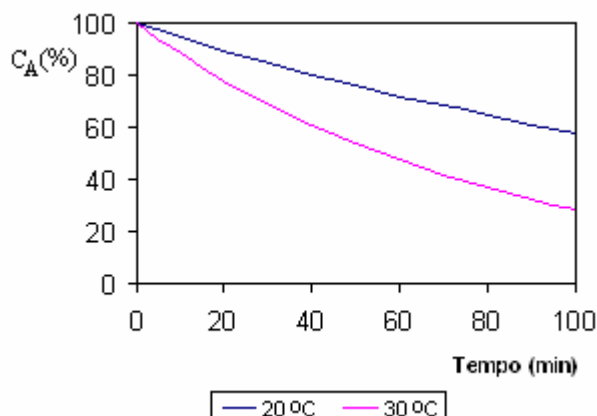


Figura 2.4 – Efeito da temperatura na taxa de hidrólise (Ruiz e Remedía, 1987).

Na Tabela 2.2 são apresentados alguns valores do fator pré-exponencial $k_h(T_o)$ e de E , para quatro tipos de corantes reativos e dois tipos de álcalis.

Tabela 2.2 – Valores de k_h e E para alguns tipos de corantes e álcalis.

Corante Reativo	Álcali Padrão		Álcali com Silicato	
	$k_h(20^\circ C) (\text{min}^{-1})$	$E (^\circ C^{-1})$	$k_h(20^\circ C) (\text{min}^{-1})$	$E (^\circ C^{-1})$
Amarelo Ouro RNL	0,016	0,096	0,003	0,118
Laranja brilho 3R	0,012	0,092	0,0025	0,120
Azul 3R	0,011	0,095	0,002	0,118
Azul brilho R-Spec.	0,0055	0,082	0,0011	0,115

Fonte (Remedía e Ruiz, 1987)

Os corantes reativos têm um papel cada vez mais importante na indústria têxtil devido sua versatilidade da aplicação. Os corantes reativos se adaptam a praticamente todos os sistemas e equipamentos de tingimento disponíveis e satisfazem a maioria das exigências do mercado quanto a qualidade, sendo cada vez mais vantajosos economicamente.

A utilização de corantes reativos monofuncionais está diminuindo a cada ano na indústria têxtil, sendo estes trocados por corantes multifuncionais. Estes novos

corantes também hidrolisam. No entanto, estes possuem mais de um radical ativo e podem reagir com a fibra mesmo depois de um de seus radicais livre ter reagido com o íon hidroxila. Este fator permite aumentar a temperatura do processo sem desperdiçar muito corante.

2.4 – Equipamentos Utilizados no Processo de Tingimento

Os equipamentos utilizados para tingir são classificados de acordo com o tipo de material têxtil que se deseja tingir. Pode-se tingir as fibras soltas, os fios em forma de meadas ou bobinas, os tecidos prontos ou os artigos confeccionados.

O tingimento ou pigmentação, na massa de fibras, consiste em adicionar pigmentos ao polímero fundido ou em solução antes da extrusão da fibra (não natural). Conduz a excelentes resultados, mas a sua aplicação é muito restrita, devido à gama prática de cores.

O tingimento em fio é necessário para obtenção de efeitos multicoloridos na tecelagem, malharia ou tricotagem, obtendo produtos com alto valor agregado. O tingimento em tecidos ou malhas é o mais econômico, e é utilizado sempre que possível.

O tingimento de produtos confeccionados é realizado apenas em casos especiais, pois além de ser pouco prático é pouco econômico.

O tingimento têxtil pode ser efetuado em processos contínuos e descontínuos, e os equipamentos para tingir em processos descontínuos devem satisfazer as seguintes condições, Salas (1986);

- provocar uma agitação suficiente do banho ou do material, proporcionando uma penetração uniforme do banho;
- dispôr de mecanismo para o aquecimento progressivo e uniforme do banho (normalmente este aquecimento é por injeção direta de vapor);
- possuir um dispositivo para adicionar a solução de corante, de forma que a diluição ocorra antes de haver o contato com o material a ser tingido;

- possuir válvulas de entrada e saída que permitam a entrada e a drenagem rápida dos banhos.

Uma característica fundamental dos equipamentos de tingir em descontínuo é a chamada relação de banho, que é definida pela quantidade de banho de tingimento usada por unidade de material têxtil seco a ser tingido. Quanto menor for a relação de banho, menor será o consumo de água e conseqüentemente de energia. Esta relação varia de 1/1 até 30/1.

Neste trabalho é modelado e simulado o processo de tingimento de fios empacotados em bobinas, e portanto, apresenta-se com mais detalhe o equipamento utilizado neste processo.

A transferência de massa de corante no processo de tingimento de fios em bobinas é efetuada em equipamentos onde o material têxtil a ser tingido é mantido fixo e o banho de tingimento é movimentado através do mesmo.

Para tingir o fio em bobinas é necessário utilizar suportes perfurados, que permitam a passagem do banho de tingimento pelo interior da bobina. Estes suportes podem ser classificados quanto à forma como cônica ou cilíndrica e quanto à estrutura como rígidos ou flexíveis. Os suportes flexíveis têm a vantagem de absorverem as tensões provocadas pela contração do fio no tingimento.

2.5 – Cinética do Tingimento

O comportamento cinético do processo de tingimento é caracterizado pela velocidade com que o corante é transferido do banho de tingimento para dentro do substrato têxtil. Esta transferência é alcançada após quatro estágios:

- difusão do corante do banho de tingimento até a região próxima a superfície da fibra;
- difusão efetiva para o corante atravessar a camada limite hidrodinâmica;
- adsorção do corante pela superfície da fibra;

- adsorção/reação do corante na fibra.

Normalmente o primeiro, segundo e quarto estágio são os mais importantes no processo de tingimento, sendo que a primeira e segunda etapa têm uma dependência grande com o termo convectivo do banho de tingimento, já o quarto estágio depende muito das características químicas do corante e da fibra têxtil.

Em relação à cinética de tingimento dois aspectos são desejáveis para a indústria têxtil: o primeiro e mais importante é alcançar a maior velocidade possível para o tingimento, sem diminuição da qualidade do produto final. O segundo aspecto é atingir ou pelo menos se aproximar do estado de equilíbrio, pois desta forma, evita-se desperdício de corante e conseqüentemente diminui-se a carga de efluentes a ser tratada.

No início do tingimento, a afinidade do corante com a fibra é muito grande, o que gera uma alta velocidade de tingimento, podendo causar manchas. A regulação da velocidade pode ser efetuada de diversas formas, entre as quais salienta-se a variação da temperatura e a presença de produtos auxiliares.

Em relação à temperatura, é recomendável aumentar gradualmente o seu valor no início do tingimento, para que a velocidade inicial não seja excessiva, uma vez que o aumento de temperatura resulta num aumento da velocidade de tingimento. Por outro lado, o aumento de temperatura diminui o coeficiente de equilíbrio entre a fibra e o banho de tingimento, resultando em maior desperdício de corante (Araújo e Melo e Castro, 1984), conforme Figura 2.5.

Outra forma de regular a cinética é através da adição de produtos auxiliares. Por exemplo, no caso de corantes que necessitam de meio ácido ou alcalino para a sua fixação, é possível retardar o tingimento evitando-se logo de início o meio ácido ou básico, respectivamente. O mesmo acontece no caso dos corantes cuja fixação seja acelerada pela presença de eletrólitos ou *carries*. Em certos sistemas, como o tingimento de fibras de acrílico com corantes básicos, é necessária a adição de produtos retardantes, que não permitem a fixação do corante tão rapidamente.

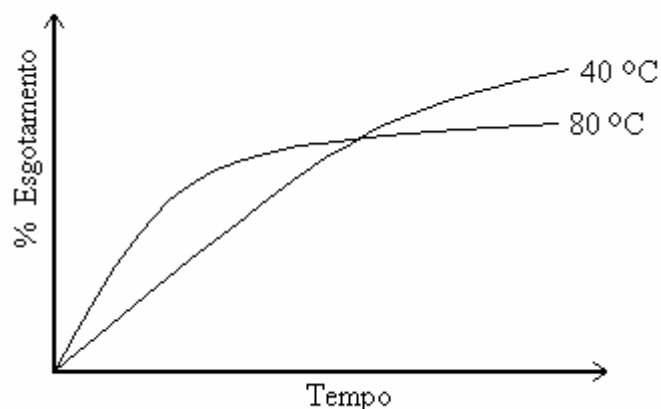


Figura 2.5 - Influência da temperatura na cinética e no estado de equilíbrio.

(Fonte: Araújo e Melo e Castro, 1984)

2.6 – Descrição de Modelos Matemáticos

Na literatura é apresentada uma grande quantidade de material bibliográfico sobre o processo de tingimento de fios. Como o objetivo principal deste trabalho é a modelagem e simulação do processo de tingimento de fio em bobinas, a partir do desenvolvimento de um modelo baseado na utilização do Método de Volumes Finitos (Patankar, 1972) em conjunto com o Método da Média no Volume (Whitaker, 1985), nossa atenção é centrada nas publicações nesta área, onde o material bibliográfico encontrado foi restrito. Nas seções anteriores foram abordados alguns aspectos relacionados com trabalhos experimentais, sendo que estes trabalhos auxiliam na realização de alguns experimentos para a obtenção de parâmetros do processo e dados para corroboração do modelo, bem como do algoritmo numérico desenvolvido neste trabalho.

No trabalho de Yoshida *et al.* (1993) é desenvolvido um modelo matemático que utiliza a isoterma de BET para descrever o equilíbrio da concentração de corante no banho de tingimento com a fibra. Foram estudados três tipos de fibras de quitosana (ChF-A, ChF-B e a original) sendo avaliada a capacidade de adsorção de cada tipo de fibra. Os resultados obtidos permitiram concluir que a quantidade de corante adsorvido é diretamente proporcional a concentração inicial de corante no banho de tingimento e

inversamente proporcional a temperatura, conforme discutido na seção 2.5 deste capítulo. Observou-se também que a presença de sal favorece o processo de transferência de corante do banho de tingimento para as fibras.

Etters (1996) apresenta algumas equações empíricas que descrevem a taxa de tingimento das fibras de poliéster, sendo utilizado o método de diferenças finitas para a determinação do coeficiente da taxa de adsorção das equações estudadas.

O corante aplicado no trabalho de Etters (1996) é o disperso “CI Disperse Red 11”, que tem alta afinidade com as fibras de poliéster. Verificou-se que para este par corante/fibra o coeficiente da taxa de adsorção segue a relação de Arrhenius. O autor também concluiu que com o aumento da temperatura do processo ocorre um aumento do coeficiente de difusão e uma diminuição do coeficiente de distribuição do corante na fibra. Portanto, segundo Etters (1996) é necessário realizar um estudo visando obter a temperatura ideal para cada processo de tingimento, pois um aumento excessivo da temperatura produz uma alta fixação nas camadas externas da fibra, impedindo a difusão dos mesmos para as camadas internas.

A descrição de um modelo matemático para o processo de transferência de massa convectiva de corante para uma única fibra têxtil cilíndrica é apresentado por Telegin (1998). O presente modelo é baseado nas equações de conservação da espécie química e da quantidade de movimento, sendo estas equações escritas no sistema de coordenadas cilíndricas. É assumida a hipótese de difusão estacionária próxima à superfície cilíndrica da fibra.

Os componentes do vetor velocidade e o campo de pressão são estimados através da solução analítica das equações de Navier-Stokes, proposta por Levich (1962). Esta solução é válida para número de Reynolds menor que 1, que segundo o autor abrange uma quantidade considerável de processos. A solução da equação de conservação da espécie química também é obtida analiticamente, sendo que o coeficiente de transferência de massa convectivo, obtido teoricamente, é corroborado quando comparado a outros coeficientes obtidos empiricamente.

Na segunda etapa do trabalho, Telegin (1998) resolve suas equações para um agrupamento de fibras arrançadas sobre os vértices de um triângulo. As equações

obtidas também estão em concordância com dados experimentais. O autor conclui que suas equações podem ser aplicadas em problemas práticos de engenharia para o cálculo da taxa de transferência de massa convectiva durante o processo de tingimento e lavagem, sendo necessário conhecer a velocidade média intersticial do fluido, bem como a queda de pressão durante a transferência de massa.

Os trabalhos citados anteriormente desenvolveram seus modelos assumindo hipóteses simplificativas severas para poder resolver suas equações analiticamente. Revello *et al.* (2001) publicaram um artigo no qual o modelo matemático apresentou um número reduzido de hipóteses simplificativas, obtendo-se um modelo mais geral, capaz de simular o processo de tingimento de fios em bobinas nas suas reais condições operacionais.

No trabalho de Revello *et al.* (2001) é apresentada a modelagem do processo de tingimento de fio em bobinas, baseada nas equações de conservação da espécie química, utilizando-se o Método da Média no Volume, descrito por Whitaker (1985). No desenvolvimento do modelo três escalas foram utilizadas: a primeira chamada de micro-escala, que compreende a fibra e o banho de tingimento no interior do fio; a escala intermediária que abrange os fios e o banho de tingimento no interior da bobina; e a macro-escala formada pela bobina de fio e pelo banho de tingimento ao redor dela. A modelagem completa, as condições de contorno do problema em estudo, bem como a expressão resultante da difusividade efetiva são apresentadas e discutidas por Revello *et al.* (2001).

O modelo matemático desenvolvido em Revello *et al.* (2001) pode ser aplicado para corantes que se agregam à superfície da fibra somente por adsorção, como por exemplo os corantes dispersos e básicos. A formulação proposta é composta por uma única equação que calcula a concentração na mistura fibra/banho de tingimento dentro da bobina, não diferenciando as fases.

Para validar o modelo matemático proposto, foi simulado o processo de tingimento de fios de acrílico em bobinas com o corante “C.I. Basic Blue 41”, sendo obtido, por métodos numéricos, os perfis de concentração de corante com relação ao tempo, os quais foram comparados com dados experimentais obtidos junto à indústria.

O algoritmo numérico foi desenvolvido utilizando-se o Método de Volumes Finitos com a função de interpolação WUDS. Revello (2002) testou também seu modelo matemático para o processo de tingimento de fios de poliéster em bobina com corante disperso, obtendo também bons resultados.

2.7 – Contribuição do Trabalho

Com base no levantamento bibliográfico realizado, os seguintes aspectos foram destacados para a definição dos objetivos das pesquisas são conduzidas neste trabalho.

- Devido aos bons resultados obtidos por Revello (2002), o Método da Média no Volume é aplicado neste trabalho para o desenvolvimento da modelagem matemática. Porém, optou-se pelo modelo de duas equações, pois este permite calcular os perfis de concentração no banho de tingimento dentro e fora do fio, levando em consideração uma resistência a transferência de massa entre estas fases.
- O problema de fechamento, que possibilita o cálculo das difusividades efetivas através de equações fenomenológicas, também é resolvido e corroborado com resultados experimentais encontrados na literatura. Estes cálculos são uma importante contribuição do trabalho, pois através destes é possível calcular teoricamente todos os tensores difusividades e dispersão total que aparecem no modelo. Estes coeficientes de difusão são dependentes das porosidades, do formato das fibras e dos fios, dentre outros parâmetros implícitos nas equações desenvolvidas.
- Por último, o modelo matemático inclui dois termos fontes que permitem simular o processo de tingimento com corantes que se agregam por adsorção (básico, direto, disperso, etc.) e por reação química (reativos). Este avanço no modelo matemático permite utilizar o algoritmo numérico desenvolvido em novos estudos no processo de tingimento de fios, incluindo-se os fios de algodão tingidos pelos corantes reativos.

CAPÍTULO 3

MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo matemático apresentado neste trabalho descreve o processo de tingimento de fios em bobinas, em um equipamento denominado “Turbo”. Este equipamento bastante comum na Indústria Têxtil tem como força motriz uma bomba que impulsiona o banho de tingimento, forçando-o a atravessar radialmente à bobina de fios, da superfície externa até o suporte e no sentido suporte/superfície externa da bobina, alternadamente. Após o fluido atravessar o suporte retorna ao banho de tingimento. A recirculação ocorre até que o banho esteja esgotado (a concentração residual de corante no banho de tingimento resulta em uma transferência de massa desprezível), quando então se encerra o tingimento, conforme Perkins (1997).

Para elaboração do modelo aplicou-se o Método da Média no Volume, descrito por Whitaker (1985) e utilizado em trabalho anterior por Ulson de Souza e Whitaker (2003), que tem como diferencial a modelagem em diferentes escalas do problema. A modelagem é feita desde a micro-escala, composta pelas fibras do substrato têxtil e o banho de tingimento contido nos poros desta escala, escala intermediária, onde se encontram os fios da bobina, juntamente com o banho de tingimento ao redor do mesmo, e a macro-escala formada pelas bobinas de fios imersas no banho de tingimento dentro do equipamento. Na Figura 3.1 são apresentadas as escalas do processo em estudo. É conveniente salientar que o fio é composto de pequenas fibras entrelaçadas, as quais são assumidas como corpos rígidos e impermeáveis no decorrer deste capítulo.

Através do Método da Média no Volume é possível determinar as restrições para a aplicação do modelo desenvolvido.

A espécie química de interesse neste trabalho é o corante, que é transferido do banho de tingimento para as fibras durante o processo de tingimento.

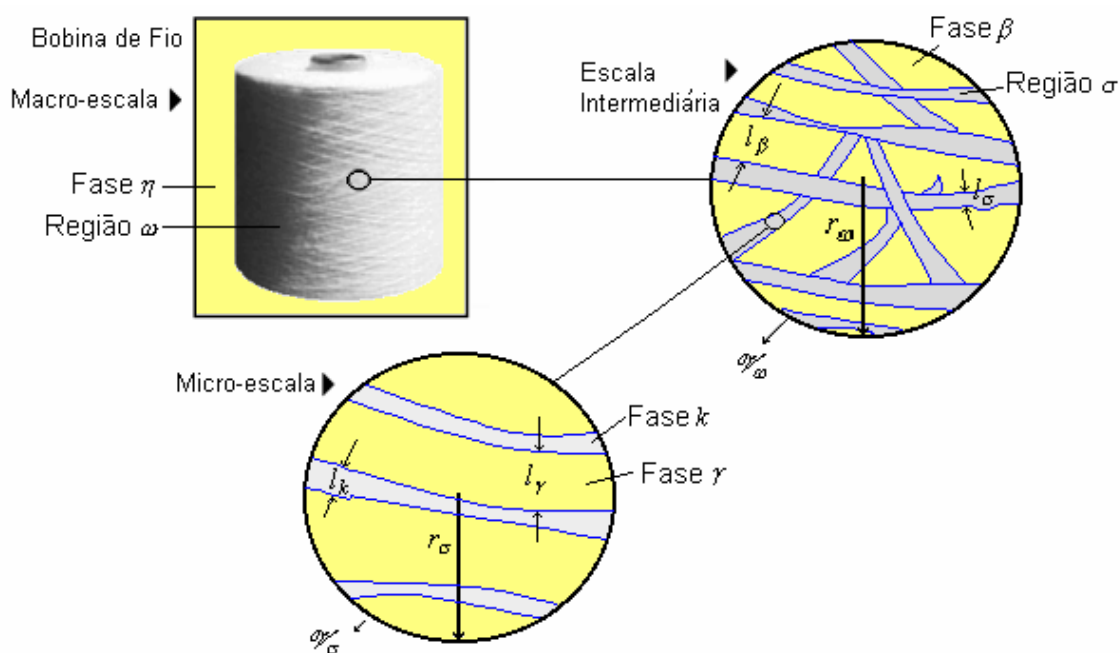


Figura 3.1 - Esquema representativo da bobina de fio nas diferentes escalas (baseado no esquema de Revelo, 2002)

3.1 Modelagem Matemática da Micro-Escala

A modelagem matemática apresentada nesta seção é referente à fase fluida e à fase sólida na micro-escala. A micro-escala é formada pelas fibras têxteis (fase sólida) denominada de fase- k e pelo banho de tingimento (fase fluida) chamada de fase- γ , conforme apresentada na Figura 3.2.

A Figura 3.2 pode ser interpretada como se fosse uma imagem ampliada em um microscópio de um fio, onde a fase sólida (fase- k), é formada pelas fibras têxteis que entrelaçadas entre si formam o fio. É assumida a hipótese que o tingimento das fibras ocorre somente em sua superfície, não sendo necessária a inclusão da fase sólida na micro-escala. A região porosa dentro do fio está preenchida com o banho de

tingimento (fase- γ) e é através da transferência de massa do corante do banho para a fibra que ocorre o tingimento do substrato têxtil.

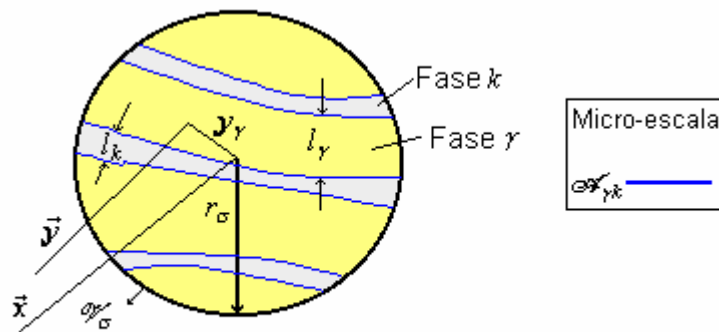


Figura 3.2 - Volume de controle referente à micro-escala.

Com o objetivo de elaborar um modelo matemático mais geral, onde se possa descrever o processo de tingimento para diferentes classes de corantes e fibras têxteis conforme destacado no Capítulo 2, as equações governantes e suas respectivas condições de contorno na micro-escala são escritas considerando-se um termo de adsorção e um de reação homogênea e heterogênea como é apresentado nas Equações (3.1-1) a (3.1-4). Os coeficientes Ψ e Ω , assumindo os valores de 0 e 1 podem adaptar o modelo ao problema em estudo. Estes dois termos englobam praticamente todos os mecanismos de tingimento têxtil.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A) + \Psi r_h''', \quad \text{na fase } \gamma \quad (3.1-1)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma k} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_A = \Psi k C_A + \Omega \frac{\partial C_{As}}{\partial t}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma k} \quad (3.1-2)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_A = \mathcal{F}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3.1-3)$$

$$\text{C.I} \quad C_A = \mathcal{G}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-4)$$

A Equação (3.1-1) é a equação de conservação da espécie química, escrita para um processo com reação química homogênea e sem efeitos convectivos. Estas duas hipóteses estão baseadas no fato da existência do termo de hidrólise dos corantes reativos e que na micro-escala não há velocidade do banho de tingimento no interior do fio.

A variável C_A representa a concentração de corante na fase γ , C_{As} a concentração de corante na superfície da fibra, \mathcal{D}_γ a difusividade molecular do corante, $\mathcal{A}_{\gamma k}$ a área interfacial entre as fases γ - k e $\mathcal{A}_{\gamma e}$ representa a área da fase- γ na região de entrada e saída do domínio de cálculo ilustrado na Figura 3.2.

A condição de contorno (1), escrita conforme a Equação (3.1-2), representa a igualdade entre o fluxo mássico que chega à superfície da fibra e a taxa de reação ou adsorção na superfície da fibra, seguindo uma dada cinética, onde $\Psi = 1$ e $\Omega = 0$, quando ocorrer reação química heterogênea e homogênea (cinética de 1ª ordem) e $\Psi = 0$ e $\Omega = 1$, para corantes que se ligam a superfície da fibra através da adsorção. A variável $\mathbf{n}_{\gamma k}$ representa o vetor unitário normal com sentido da fase γ para a fase k .

A solução do conjunto de equações (3.1-1) a (3.1-4) não é possível, pois a segunda condição de contorno e a condição inicial não são conhecidas. Para resolver este problema é aplicado o Método da Média no Volume, que consiste em transformar a concentração pontual C_A , em uma concentração média válida para todo o volume de controle da micro-escala (\mathcal{V}_σ), que é a soma do volume da fase γ (V_γ) e o volume da fase k (V_k).

No Método da Média no Volume a concentração média superficial é dada pela Equação (3.1-5).

$$\langle C_A \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} C_A dV \quad (3.1-5)$$

A concentração média intrínseca, dada pela Equação (3.1-6), é uma forma mais conveniente para o desenvolvimento da modelagem. Esta média envolve somente a fase líquida (fase γ), sendo nesta forma que a equação final do modelo é escrita como:

$$\langle C_A \rangle^\gamma = \frac{1}{V_\gamma} \int_{V_\gamma} C_A dV \quad (3.1-6)$$

A relação entre a concentração média superficial e a média intrínseca é dada pela Equação (3.1-7), onde a porosidade da fase γ (ε_γ) é dada na Equação (3.1-8).

$$\langle C_A \rangle = \varepsilon_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-7)$$

$$\varepsilon_\gamma = \frac{V_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \quad (3.1-8)$$

A Equação (3.1-1) é integrada em todo o volume de controle, \mathcal{V}_σ (Equação (3.1-9)). Como o volume de controle é invariante com relação ao tempo, o termo diferencial com o tempo pode ser retirado da integral, obtendo-se a Equação (3.1-10).

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} \frac{\partial C_A}{\partial t} dV = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A) dV + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} \Psi r_A''' dV \quad (3.1-9)$$

$$\frac{\partial \langle C_A \rangle}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A) \rangle + \langle \Psi r_A''' \rangle \quad (3.1-10)$$

A substituição da Equação (3.1-7) no lado esquerdo da Equação (3.1-10) nos fornece a Equação (3.1-11).

$$\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A) \rangle + \Psi \langle r_A''' \rangle \quad (3.1-11)$$

Os teoremas da média espacial, apresentado por Howes e Whitaker (1985), estão escritos nas Equações (3.1-12) e (3.1-13).

$$\langle \nabla \cdot G_\gamma \rangle = \nabla \cdot \langle G_\gamma \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot G_\gamma dA \quad (3.1-12)$$

$$\langle \nabla \psi_\gamma \rangle = \nabla \langle \psi_\gamma \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \psi_\gamma dA \quad (3.1-13)$$

onde G_γ é qualquer função vetorial e ψ_γ é qualquer função escalar associada com a fase- γ . Os teoremas da média espacial são aplicados no termo difusivo da Equação (3.1-11), resultando a Equação (3.1-14).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\nabla \langle \mathcal{D}_\gamma C_A \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathcal{D}_\gamma C_A dA \right) + \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_A dA + \Psi \langle r_A''' \rangle \end{aligned} \quad (3.1-14)$$

O penúltimo termo da Equação (3.1-14) pode ser substituído pela condição de contorno 1, Equação (3.1-2). Desta forma, o termo de reação heterogênea é embutido na equação governante.

A velocidade de hidrólise pode ser representada pela Equação (3.1-15), conforme Ruiz (1987).

$$r_h''' = -k_h C_A \quad (3.1-15)$$

onde k_h é a constante de hidrólise, que depende fortemente do tipo de corante, da temperatura e dos auxiliares utilizados no processo. A dependência da constante de hidrólise com a temperatura é dada pela Equação (3.1-16).

$$k_h(T) = k_h(T_o) e^{E(T-T_o)} \quad (3.1-16)$$

Desenvolvendo-se o termo da média da taxa de hidrólise, se obtêm a Equação (3.1-17).

$$\langle r_h''' \rangle = -\langle k_h C_A \rangle = -k_h \langle C_A \rangle = -k_h \varepsilon_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma \quad (3.1-17)$$

A expressão anterior é adicionada na Equação (3.1-14) e admitindo-se a hipótese que a difusividade molecular não varia de modo significativo dentro do volume de controle, para pequenas variações de temperatura e pressão, chega-se na Equação (3.1-18).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\nabla \langle C_A \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_A dA \right) \right] + \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \left(\Psi k C_A + \Omega \frac{\partial C_{As}}{\partial t} \right) dA - \Psi k_h \varepsilon_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma \end{aligned} \quad (3.1-18)$$

A constante da taxa de reação k é considerada constante ao longo da área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$, e a hipótese de que o domínio de cálculo não varia com o tempo, feita anteriormente, torna a área $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ também independente do tempo.

A concentração de corante na superfície da fibra C_{As} é relacionada com a concentração de corante na fase γ , através da isoterma linear de Nernst, expressa pela Equação (3.1-19).

$$C_{As} = K_{eq} C_A \quad (3.1-19)$$

A seguir são definidas duas novas variáveis, a área superficial por unidade de volume, $a_v|_{\gamma\kappa}$ dada pela Equação (3.1-20) e a concentração média na área, $\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}$ representada pela Equação (3.1-21).

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{A_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\sigma} \quad (3.1-20)$$

$$\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} = \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} C_A dA \quad (3.1-21)$$

Aplicando-se as definições apresentadas nas Equações (3.1-20) e (3.1-21), pode-se expressar a Equação (3.1-18) da seguinte forma.

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle_\gamma^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\nabla \langle C_A \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_A dA \right) \right] - \\ - \Psi a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}) - \Psi k_h \varepsilon_\gamma \langle C_A \rangle_\gamma^\gamma \end{aligned} \quad (3.1-22)$$

Substituindo-se a Equação (3.1-7) na Equação (3.1-22) e aplicando-se a regra da cadeia, tem-se a Equação (3.1-23).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle_\gamma^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle_\gamma^\gamma + \langle C_A \rangle_\gamma^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} C_A dA \right) \right] - \\ - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} + \varepsilon_\gamma k_h \langle C_A \rangle_\gamma^\gamma \right) - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}) \end{aligned} \quad (3.1-23)$$

Todas as concentrações que aparecem na Equação (3.1-23) são médias intrínsecas e médias na área, com exceção da concentração no termo da integral na

área, que é uma concentração pontual, C_A . Com o objetivo de tornar todas as concentrações médias, é feita uma decomposição espacial da concentração pontual, análoga a decomposição temporal usada em estudos de transporte turbulento. A decomposição espacial é dada pela Equação (3.1-24), que é a soma da concentração média intrínseca, $\langle C_A \rangle^\gamma$ com a flutuação da concentração, \tilde{C}_A .

$$C_A = \langle C_A \rangle^\gamma + \tilde{C}_A \quad (3.1-24)$$

A substituição da decomposição espacial na Equação (3.1-23) nos fornece a Equação (3.1-25).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \langle C_A \rangle^\gamma \nabla \varepsilon_\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma dA + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right) \right] - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} + \varepsilon_\gamma k_h \langle C_A \rangle^\gamma \right) - \\ - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} \right) \end{aligned} \quad (3.1-25)$$

O termo da integral da concentração média $\langle C_A \rangle^\gamma$ na área é um termo não local, devido ao fato de envolver outros volumes que não o centrado em \mathbf{x} . A variável $\langle C_A \rangle^\gamma$ na integral é computada ao longo de todos os centróides definidos por um vetor posição \mathbf{r} , o qual é o vetor resultante do somatório do vetor \mathbf{x} (centróide) e um vetor \mathbf{y}_γ , conforme Figura 3.2.

A concentração média intrínseca $\langle C_A \rangle^\gamma$ existente no termo da integral na área é expandida em série de Taylor, em torno do centróide \mathbf{x} , obtendo-se a Equação (3.1-26).

$$\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (3.1-26)$$

Logo,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma dA &= \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} dA = \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} dA + \dots \end{aligned} \quad (3.1-27)$$

Os termos $\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$, $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$, e $\nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}$ são avaliados no centróide do volume de controle. Portanto, estes termos são constantes em cada volume, podendo-se escrever a Equação (3.1-27) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma dA &= \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA \right) \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \\ &+ \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma dA \right) \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \left(\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma dA \right) : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} \end{aligned} \quad (3.1-28)$$

As Equações (3.1-29) a (3.1-31) são os resultados de um desenvolvimento baseado na teoria geométrica, apresentadas por Quintard e Whitaker (1994b).

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA = -\nabla \langle 1 \rangle \quad (3.1-29)$$

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma dA = -\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \quad (3.1-30)$$

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma dA = -\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle \quad (3.1-31)$$

Aplicando-se a definição da Média no Volume, obtêm-se as seguintes relações.

$$\langle 1 \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{V_\gamma} 1 dV = \frac{V_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} = \varepsilon_\gamma \quad (3.1-32)$$

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} dA = -\nabla \varepsilon_\gamma \quad (3.1-33)$$

As Equações (3.1-30), (3.1-31) e (3.1-33) substituídas na Equação (3.1-28), fornece a Equação (3.1-34).

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \langle C_A \rangle^\gamma dA &= -\nabla \varepsilon_\gamma \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x - \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x - \\ &- \frac{1}{2} \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x \end{aligned} \quad (3.1-34)$$

Introduzindo a Equação (3.1-34) na Equação (3.1-25) chega-se a Equação (3.1-35).

$$\begin{aligned}
\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma - \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma - \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{1}{2} \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma : \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right) \right] - \\
& - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} + \varepsilon_\gamma k_h \langle C_A \rangle^\gamma \right) - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} \right)
\end{aligned} \tag{3.1-35}$$

A equação média de transporte obtida acima ainda está bastante complexa para ser resolvida matematicamente. Com o objetivo de simplificá-la, é realizada uma análise da ordem de grandeza dos termos que a compõe, possibilitando-se desta forma negligenciar os termos de menor ordem.

O termo $\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ é avaliado frente ao termo $\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma$. Esta avaliação é baseada na definição de meio desordenado, apresentada por Quintard e Whitaker (1994b), definindo: "um meio poroso é desordenado com respeito a um volume médio V quando $\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \ll 1$ ". Como as fibras que compõe os fios são entrelaçadas de forma desordenada, a seguinte condição restritiva pode ser imposta.

$$\nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \ll \varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \tag{3.1-36}$$

O próximo termo a ser avaliado é $\nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma : \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle$. Este termo é originado da expansão em série de Taylor apresentada na Equação (3.1-27). Utiliza-se neste trabalho a simbologia $\mathcal{O}(\)$ para representar a ordem de grandeza do termo entre parênteses. Fazendo-se análise da ordem de grandeza, tem-se que:

$$\nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma : \nabla \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle = \mathcal{O} \left[\frac{\nabla \langle C_A \rangle^\gamma}{L_\varepsilon} \frac{r_\sigma^2}{L_c} \langle 1 \rangle \right] = \mathcal{O} \left[\frac{\nabla \langle C_A \rangle^\gamma}{L_\varepsilon} \frac{r_\sigma^2}{L_c} \varepsilon_\gamma \right] \tag{3.1-37}$$

Satisfazendo-se a restrição expressa pela Equação (3.1-38), tem-se a Equação (3.1-39).

$$\frac{r_{\sigma}^2}{L_{\varepsilon} L_c} \ll 1 \quad (3.1-38)$$

$$\frac{1}{2} \nabla \nabla \langle C_A \rangle^{\gamma} : \nabla \langle \mathbf{y}_{\gamma} \mathbf{y}_{\gamma} \rangle \ll \varepsilon_{\gamma} \nabla \langle C_A \rangle^{\gamma} \quad (3.1-39)$$

Desprezando-se os termos de menor grandeza na Equação (3.1-35), obtém-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \langle C_A \rangle^{\gamma}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{\gamma} \left(\varepsilon_{\gamma} \nabla \langle C_A \rangle^{\gamma} + \frac{1}{\mathcal{V}_{\sigma}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right) \right] - \\ - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} + \varepsilon_{\gamma} k_h \langle C_A \rangle^{\gamma} \right) - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} \langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} \right) \end{aligned} \quad (3.1-40)$$

A Equação (3.1-40) já está escrita em uma forma mais compacta, se comparada à Equação (3.1-35), porém, ainda é necessário escrever a concentração média na área $\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}$ na forma da concentração média intrínseca $\langle C_A \rangle^{\gamma}$ e resolver o problema da integral na área da flutuação da concentração.

A concentração média na área é definida pela Equação (3.1-21), onde aparece a concentração pontual na integral. Para avaliar a importância dos termos que compõem $\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa}$, aplica-se a decomposição espacial, dada pela Equação (3.1-24).

Para todos os problemas práticos de difusão de fluidos em meios porosos, o desvio espacial da concentração é pequeno em comparação à concentração média intrínseca, conforme Witaker (1999). Desta forma, obtêm-se:

$$\begin{aligned}
\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} &= \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \left(\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} + \tilde{C}_A \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} \right) dA \cong \\
&\cong \frac{1}{A_{\gamma\kappa}} \int_{A_{\gamma\kappa}} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma} dA
\end{aligned} \tag{3.1-41}$$

Com o objetivo de tornar a concentração $\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x} + \mathbf{y}_\gamma}$ um termo local é realizada uma expansão em série de Taylor do termo em torno do centróide, obtendo-se a Equação (3.1-42).

$$\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} = \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \langle \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \tag{3.1-42}$$

A ordem de grandeza dos termos da série de Taylor são avaliados, conforme apresentado abaixo:

$$\langle \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} \ll r_\sigma, \quad \ell_\gamma \ll r_\sigma \tag{3.1-43}$$

$$\nabla \langle C_A \rangle^\gamma = O \left(\langle C_A \rangle^\gamma / L_c \right) \tag{3.1-44}$$

$$\langle \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma \rangle_{\gamma\kappa} = O \left(r_\sigma^2 \right) \tag{3.1-45}$$

$$\nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma = O \left(\langle C_A \rangle^\gamma / L_c L_{c1} \right) \tag{3.1-46}$$

onde L_{c1} é o comprimento característico associado com a primeira derivada de $\langle C_A \rangle^\gamma$, assim como, L_c representa o comprimento característico associado com a própria concentração. Salienta-se que L_{c1} deverá tender ao infinito, no caso em que o

gradiente da concentração média intrínseca seja constante. Na prática verifica-se que a diferença do gradiente é da ordem de grandeza do próprio gradiente.

A ordem de grandeza da concentração média na área pode ser representada pela Equação (3.1-47):

$$\langle C_A \rangle_{\gamma\kappa} = \langle C_A \rangle^\gamma + O\left[\left(\frac{r_\sigma}{L_c}\right) \langle C_A \rangle^\gamma\right] + O\left[\left(\frac{r_\sigma^2}{L_{c1}L_c}\right) \langle C_A \rangle^\gamma\right] + \dots \quad (3.1-47)$$

E impondo-se as condições restritivas apresentadas na Equação (3.1-48),

$$\left(\frac{r_\sigma}{L_c}\right) \ll 1 \text{ e } \left(\frac{r_\sigma^2}{L_{c1}L_c}\right) \ll 1 \quad (3.1-48)$$

é possível transformar a concentração média na área em termos da concentração média intrínseca, transformando a Equação (3.1-40) em:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\gamma \left(\varepsilon_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right) \right] - \\ - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \langle C_A \rangle^\gamma - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma \right) \end{aligned} \quad (3.1-49)$$

A Equação (3.1-49) tem como variável dependente apenas a concentração média intrínseca, exceto pela presença do desvio espacial da concentração, \tilde{C}_A . Neste ponto buscar-se-a obter uma equação diferencial para o desvio espacial da concentração, através do uso da Equação (3.1-24).

3.1.1 Problema de Fechamento na Micro-Escala

A equação para o desvio espacial da concentração é obtida através da subtração da equação diferencial para a concentração pontual, Equação (3.1-1) da equação diferencial para a concentração média intrínseca, Equação (3.1-49).

A equação diferencial governante para a concentração pontual do corante na bobina, C_A , e suas condições de contorno são dadas pelas Equações (3.1-1) a (3.1-4), reescritas aqui nas Equações (3.1-50) a (3.1-53).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A) - \Psi k_h C_A, \quad \text{na fase } \gamma \quad (3.1-50)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla C_A = \Psi k C_A + \Omega \frac{\partial (K_{eq} C_A)}{\partial t}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-51)$$

$$\text{C.C.2} \quad C_A = \mathcal{F}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3.1-52)$$

$$\text{C.I} \quad C_A = \mathcal{G}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-53)$$

A equação diferencial governante para a concentração média intrínseca, $\langle C_A \rangle^\gamma$, é dada pela Equação (3.1-49), que pode ser escrita conforme Equação (3.1-54).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma) + \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma) + \\ & + \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right] - \Psi \left(\varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} k + k_h \right) \langle C_A \rangle^\gamma - \\ & - \Omega \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma) \end{aligned} \quad (3.1-54)$$

Subtraindo-se a Equação (3.1-54) da Equação (3.1-50), obtém-se a equação governante para o desvio espacial da concentração, Equação (3.1-55).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_A}{\partial t} = & \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A) - \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma) - \Psi k_h \tilde{C}_A - \\ & - \varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{D}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right] + \Psi \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle^\gamma + \Omega \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma) \end{aligned} \quad (3.1-55)$$

A condição de contorno (1) é obtida com a substituição da Equação (3.1-24) na Equação (3.1-51), apresentando-se na forma da Equação (3.1-56).

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad & -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A - \Psi k \tilde{C}_A - \Omega \frac{\partial (K_{eq} \tilde{C}_A)}{\partial t} = \\ & = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \Psi k \langle C_A \rangle^\gamma + \Omega \frac{\partial (K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma)}{\partial t} \end{aligned} \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-56)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{X}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (3.1-57)$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{S}(r), \quad \text{em } t = 0 \quad (3.1-58)$$

A Equação (3.1-55) é bastante complexa, possuindo vários termos não homogêneos. Com o intuito de torná-la mais simples, é realizada uma análise da ordem de grandeza dos termos que a compõem, objetivando-se remover os termos de menor ordem.

O problema de fechamento pode ser tratado como estacionário se a condição restritiva dada pela Equação (3.1-59) for satisfeita. Isto não quer dizer que o processo de tingimento é estacionário, e sim apenas que o problema de fechamento. E assim:

$$\frac{\mathcal{D}_\gamma t^*}{\ell_\gamma^2} \gg 1 \quad (3.1-59)$$

onde t^* é o tempo característico do processo.

O segundo termo a ser analisado é o não-local escrito abaixo.

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right] = O \left(\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} \mathcal{D}_\gamma a_v|_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A}{L} \right) \quad (3.1-60)$$

onde,

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA = O \left(a_v|_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A \right) \quad (3.1-61)$$

Segundo Whitaker (1999) a ordem de grandeza da área interfacial por unidade de volume é l_γ^{-1} e, portanto, a ordem de grandeza do termo não local pode ser escrita conforme Equações (3.1-62) e (3.1-63).

$$a_v|_{\gamma\kappa} = \frac{A_{\gamma\kappa}}{\mathcal{V}_\sigma} = O(l_\gamma^{-1}) \quad (3.1-62)$$

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} n_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right] = O \left(\frac{\varepsilon_\gamma^{-1} \mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{\ell_\gamma L} \right) \quad (3.1-63)$$

Pode-se estimar a ordem de grandeza do termo difusivo presente na Equação (3.1-55) como:

$$\nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A \right) = O \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma \tilde{C}_A}{\ell_\gamma^2} \right) \quad (3.1-64)$$

O desvio espacial da concentração (\tilde{C}_A) varia na micro-escala, ou seja, no comprimento de escala de ordem ℓ_γ sendo, portanto, este o comprimento característico associado com o gradiente de \tilde{C}_A .

Fazendo-se uma comparação da ordem de grandeza dos dois termos estudados anteriormente, chega-se a conclusão que o termo não local é muito menor que o difusivo, pois o comprimento ℓ_γ é muito menor que L e o valor da porosidade ε_γ é da ordem de 1.

$$\varepsilon_\gamma^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{\mathcal{V}_\sigma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{C}_A dA \right] \ll \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A \right) \quad (3.1-65)$$

Com a simplificação do termo transiente e do termo não local, pode-se reescrever a equação para o desvio espacial da concentração (\tilde{C}_A) da seguinte forma.

$$\begin{aligned} 0 = & \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A \right) - \varepsilon_\gamma^{-1} (\nabla \varepsilon_\gamma) \cdot \left(\mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right) - \Psi k_h \tilde{C}_A + \\ & + \Psi \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle^\gamma + \Omega \varepsilon_\gamma^{-1} a_v \Big|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma \right) \end{aligned} \quad (3.1-66)$$

É conveniente salientar que a Equação (3.1-66) é escrita em relação ao volume, diferente da sua condição de contorno, Equação (3.1-56), que é em relação à superfície.

Faz-se agora uma estimativa da contribuição de cada termo fonte da Equação (3.1-66) e (3.1-56) no campo de \tilde{C}_A .

$$\tilde{C}_A \Big|_{Volume} = O \left[\frac{\left(\frac{\ell_\gamma}{L_\varepsilon} \right) \ell_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma, \Psi \ell_\gamma^2 \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \langle C_A \rangle^\gamma, \Omega \ell_\gamma^2 \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \frac{\langle C_A \rangle^\gamma}{t^*}}{1 - \frac{k_h \ell_\gamma^2}{\mathcal{D}_\gamma}} \right] \quad (3.1-67)$$

e a contribuição dos termos fontes de superfície é:

$$\tilde{C}_A \Big|_{Superfície} = O \left\{ \frac{\ell_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma, \Psi \frac{k \ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \langle C_A \rangle^\gamma, \Omega \frac{\ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma)}{\left[1 + \left(\frac{k \ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \right) + \left(\frac{K_{eq} \ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma t^*} \right) \right]} \right\} \quad (3.1-68)$$

Comparando as Equações (3.1-67) e (3.1-68), observa-se que o termo fonte envolvendo $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ na superfície é muito maior que a contribuição do termo fonte envolvendo este mesmo parâmetro no volume, caso a restrição (3.1-69) seja satisfeita. Portanto, este termo é simplificado da Equação (3.1-66).

$$\frac{k_h \ell_\gamma^2}{\mathcal{D}_\gamma} \ll 1 \quad (3.1-69)$$

A partir da Equação (3.1-68), pode-se fazer outra análise importante. O denominador desta equação é maior ou igual a 1, já o gradiente da concentração média intrínseca é dado pela Equação (3.1-44), chegando-se então a Equação (3.1-70).

$$\tilde{C}_A \Big|_{Superfície} = O \left[\frac{\ell_\gamma}{L_c} \langle C_A \rangle^\gamma \right] + \Psi O \left[\frac{k \ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \langle C_A \rangle^\gamma \right] + \Omega O \left[\frac{\ell_\gamma}{\mathcal{D}_\gamma} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma) \right] \quad (3.1-70)$$

Esta equação nos permite concluir que $\langle C_A \rangle^\gamma$ é muito maior que \tilde{C}_A , uma vez que $\ell_\gamma \ll L_c$. Desta forma, pode-se desprezar os termos fontes com \tilde{C}_A relativamente aos termos fontes com $\langle C_A \rangle^\gamma$, conforme realizado na Equação (3.1-71) e (3.1-72). Assim, o problema de fechamento da micro-escala pode ser escrito como:

$$\nabla^2 \tilde{C}_A = -\Psi \frac{k_h \tilde{C}_A}{\mathcal{D}_\gamma} - \Psi \frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \langle C_A \rangle^\gamma - \Omega \frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} \quad (3.1-71)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \Psi k \langle C_A \rangle^\gamma + \Omega K_{eq} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t}, \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-72)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{X}(r, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-73)$$

$$\text{C.I} \quad \tilde{C}_A = \mathcal{S}(r), \quad \text{em } t=0 \quad (3.1-74)$$

Os termos $\langle C_A \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ das equações do problema de fechamento devem ser escritos para o centróide \mathbf{x} , sendo que os outros pontos da fase γ são localizados através do vetor \mathbf{y}_γ , conforme mostra a Figura 3.2. Para realizar este procedimento é feita uma expansão em série de Taylor para os termos $\langle C_A \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$.

$$\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\gamma \mathbf{y}_\gamma : \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (3.1-75)$$

$$\nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \mathbf{y}_\gamma \cdot \nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + \dots \quad (3.1-76)$$

O valor \mathbf{y}_γ é da ordem de magnitude do raio do volume de controle da micro-escala (r_σ), conforme discutido anteriormente e mostrado pela Figura 3.2. A expressão para $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ e $\nabla \nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ são apresentadas pelas Equações (3.1-44) e (3.1-46), respectivamente. Assim pode-se escrever que:

$$\langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + O\left[\left(\frac{r_\sigma}{L_c}\right) \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}\right] + O\left[\left(\frac{r_\sigma^2}{L_c L_{cl}}\right) \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}\right] + \dots \quad (3.1-77)$$

$$\nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} = \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + O\left[\left(\frac{r_\sigma}{L_{cl}}\right) \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}\right] + \dots \quad (3.1-78)$$

A restrição imposta pela Equação (3.1-48) possibilita simplificar os termos de maior grau da expansão em série de Taylor dada pelas Equações (3.1-77) e (3.1-78). Logo as equações para o problema de fechamento podem ser escritas conforme as equações a seguir.

$$\nabla^2 \tilde{C}_A = -\Psi \frac{k_h \tilde{C}_A}{\mathcal{D}_\gamma} - \Psi \frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x - \Omega \frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x}{\partial t} \quad (3.1-79)$$

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad & -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{C}_A = \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x + \\ & + \Psi k \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x + \Omega K_{eq} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_x}{\partial t} \end{aligned} \quad , \text{ em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-80)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_A(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_A(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.1-81)$$

A Equação (3.1-81) é uma condição de periodicidade, a qual estabelece que o modelo é periódico espacialmente, esta hipótese implica em uma repetição no desvio espacial da concentração em um raio (\mathbf{r}) e um raio ($\mathbf{r} + \ell_i$). Esta condição substitui a condição de contorno dada pela Equação (3.1-73), que era uma função desconhecida.

Para resolver as equações do problema de fechamento é proposta uma função característica. Esta função possui quatro variáveis de fechamento (\mathbf{b} , s , p e ψ), que deverão ser determinadas para se obter a solução do desvio espacial da concentração (\tilde{C}_A). Propõe-se então uma função da seguinte forma:

$$\tilde{C}_A = \mathbf{b} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + s \Psi \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}} + p \Omega \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma \Big|_{\mathbf{x}}}{\partial t} + \psi \quad (3.1-82)$$

onde \mathbf{b} é um vetor e s , p e ψ são funções escalares, denominadas de variáveis de fechamento. A Equação (3.1-82) é substituída nas Equações (3.1-79), (3.1-80) e (3.1-81), obtendo-se quatro novos problemas propostos abaixo.

Problema I

$$\nabla^2 \mathbf{b} + \frac{\Psi k_h}{\mathcal{D}_\gamma} \mathbf{b} = 0 \quad (3.1-83)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-84)$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-85)$$

Problema II

$$\nabla^2 s + \frac{\Psi k_h}{\mathcal{D}_\gamma} s = - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) \quad (3.1-86)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla s = \left(\frac{k}{\mathcal{D}_\gamma} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-87)$$

$$\text{Periodicidade: } s(\mathbf{r} + \ell_i) = s(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-88)$$

Problema III

$$\nabla^2 p = - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq}}{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma} \right) - \frac{\Psi k_h}{\mathcal{D}_\gamma} p \quad (3.1-89)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla p = \left(\frac{K_{eq}}{\mathcal{D}_\gamma} \right), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-90)$$

$$\text{Periodicidade : } p(\mathbf{r} + \ell_i) = p(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-91)$$

Problema IV

$$\nabla^2 \psi + \frac{\Psi k_h}{\mathcal{D}_\gamma} \psi = 0 \quad (3.1-92)$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \psi = 0, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (3.1-93)$$

$$\text{Periodicidade: } \psi(\mathbf{r} + \ell_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.1-94)$$

Os problemas I, II, III e IV devem ser resolvidos através de um método computacional, conforme Ochoa *et al.* (1993). O problema IV tem solução analítica, observando a Equação (3.1-93) pode-se concluir facilmente que ψ é constante. Desta forma, este problema pode ser negligenciado, pois a variável ψ não passará pelo filtro.

A equação obtida para \tilde{C}_A , Equação (3.1-82), deve ser substituída na equação que modela o processo de tingimento de fios na micro-escala, Equação (3.1-49), obtendo-se a forma fechada da equação diferencial governante para $\langle C_A \rangle^\gamma$.

Os termos $\langle C_A \rangle^\gamma$ e $\nabla \langle C_A \rangle^\gamma$ podem ser removidos da integral, por serem estes avaliados no centróide, não variando ao longo da área. Portanto, a Equação (3.1-49) pode ser escrita da seguinte forma.

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma \left[\nabla \langle C_A \rangle^\gamma + \left(\frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b} dA \right) \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right] \right\} + \\ & + \nabla \cdot \left[\Psi \left(\frac{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} s dA \right) \langle C_A \rangle^\gamma \right] + \nabla \cdot \left[\Omega \left(\frac{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} p dA \right) \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} \right] - \\ & - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \langle C_A \rangle^\gamma - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma \right) \end{aligned} \quad (3.1-95)$$

Define-se o tensor difusividade efetiva através da Equação (3.1-96),

$$\mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_\gamma \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b} dA \right) \quad (3.1-96)$$

Os vetores \mathbf{u} , \mathbf{v} são adimensionais, associados com o termo de reação e com o de adsorção, respectivamente. Estes vetores são expressos pelas Equações (3.1-97) e (3.1-98).

$$\mathbf{u} = \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma s}{k} \right) dA \quad (3.1-97)$$

$$\mathbf{v} = \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathcal{D}_\gamma p}{K_{eq}} \right) dA \quad (3.1-98)$$

Substituindo-se as definições apresentadas anteriormente, obtêm-se a Equação (3.1-99).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma \right) + \Psi \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{u} k \langle C_A \rangle^\gamma \right) + \\ & + \Omega \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{v} K_{eq} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} \right) - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \langle C_A \rangle^\gamma - \\ & - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} \left(K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma \right) \end{aligned} \quad (3.1-99)$$

A Equação (3.1-99) é a equação completa de transporte do corante na micro-escala, onde os termos que contêm os vetores \mathbf{u} e \mathbf{v} são os convectivos, gerados pelas reações heterogênea ou pela adsorção do corante na superfície, respectivamente. É

conveniente salientar que o termo de convecção normalmente é desprezado na micro-escala, pois dentro dos poros o processo de difusão tem maior importância. Para confirmar esta teoria são feitas análises da ordem de grandeza destes termos e comparadas aos respectivos termos de reação e adsorção.

Utilizando-se as Equações (3.1-87) e (3.1-90), pode-se desenvolver a estimativa da ordem de grandeza dos termos abaixo:

$$\left(\frac{\mathcal{D}_\gamma s}{k} \right) = O(\ell_\gamma) \quad (3.1-100)$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_\gamma p}{K_{eq}} \right) = O(\ell_\gamma) \quad (3.1-101)$$

Substituindo-se as Equações (3.1-100) e (3.1-101) nas Equações (3.1-97) e (3.1-98), respectivamente, obtêm-se a ordem de grandeza dos vetores \mathbf{u} e \mathbf{v} .

$$\mathbf{u} = \mathbf{v} = O(1) \quad (3.1-102)$$

Utilizando-se a Equação (3.1-102), pode-se obter a ordem de grandeza dos termos convectivos.

$$\Psi \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{u} k \langle C_A \rangle^\gamma) = O \left(\frac{\varepsilon_\gamma k \langle C_A \rangle^\gamma}{L} \right) \quad (3.1-103)$$

$$\Omega \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{v} K_{eq} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} \right) = O \left(\frac{\varepsilon_\gamma K_{eq}}{L} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} \right) \quad (3.1-104)$$

A ordem de grandeza dos termos de reação heterogênea e adsorção são apresentadas pelas Equações (3.1-105) e (3.1-106), respectivamente.

$$\Psi a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle^\gamma = O \left(\frac{k \langle C_A \rangle^\gamma}{\ell_\gamma} \right) \quad (3.1-105)$$

$$\Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma) = O \left(\frac{K_{eq}}{\ell_\gamma} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} \right) \quad (3.1-106)$$

Comparando-se a ordem de grandeza dos termos convectivos e fontes, conclui-se que:

$$\Psi \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{u} k \langle C_A \rangle^\gamma) \ll (\Psi a_v|_{\gamma\kappa} k \langle C_A \rangle^\gamma) \quad (3.1-107)$$

$$\Omega \nabla \cdot \left(\varepsilon_\gamma \mathbf{v} K_{eq} \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} \right) \ll \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma) \quad (3.1-108)$$

A Equação (3.1-109) é a equação final de transporte do corante da fase fluida na micro-escala, escrita em termos da concentração média intrínseca:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_A \rangle^\gamma}{\partial t} = & \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle C_A \rangle^\gamma) - \\ & - \Psi (a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h) \langle C_A \rangle^\gamma - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} \langle C_A \rangle^\gamma) \end{aligned} \quad (3.1-109)$$

3.2 Modelagem Matemática da Escala Intermediária

As equações obtidas na seção anterior descrevem o processo de tingimento de fios na sua micro-escala, ou seja, no interior do fio, onde se encontram as fibras têxteis e os poros. Estes poros são preenchidos pelo banho de tingimento, que está em contato com as fibras têxteis. O modelo da micro-escala é desenvolvido apenas na fase fluida, uma vez que a fase sólida (fibras têxteis) é considerada impermeável. Aplicou-se o Método da Média no Volume nas equações de conservação da espécie química escrita para o corante, o que resultou em uma equação que expressa a concentração média de corante na micro-escala.

O objetivo desta seção é desenvolver um modelo que seja válido para a escala intermediária (região formada pelos fios que compõem a bobina), mas que leve em consideração todas as informações relevantes do processo na sua micro-escala. Este procedimento torna a formulação numérica mais exata necessitando, desta forma, de quantidade menor de informações empíricas.

Nos trabalhos publicados por Brandão (2002) e Revello (2002) foi desenvolvido um modelo matemático composto por apenas uma equação, que desconsidera a resistência à transferência de massa entre as fases. A implementação numérica do modelo de uma equação é mais simples, porém, nem sempre a resistência à transferência de massa entre as fases pode ser desprezada. Além disto, para garantir a existência do equilíbrio mássico local é imposto ao modelo restrições mais severas que as relativas ao modelo de duas equações, adotado neste trabalho.

O modelo matemático adotado neste trabalho na escala intermediária é formado por duas equações: uma equação na fase fluida, constituída pelo banho de tingimento externo ao fio e dentro da bobina, denominada de fase β ; e outra para a região σ , que é constituída pela fase fluida no interior do fio, conforme representado na Figura 3.3 e descrito por Quintard e Whitaker (1993).

Na escala intermediária a região σ é permeável, necessitando então de uma equação para descrever a transferência de massa nesta região. Esta equação é a desenvolvida para a micro-escala. A equação para a concentração média na micro-

escala, quando transformada em uma equação para a escala intermediária torna-se pontual, devido à diferença de escala, sendo a nova notação apresentada pela Equação (3.2-1).

$$\langle C_A \rangle' = C_{A\sigma} \quad (3.2-1)$$

Seguindo o procedimento descrito anteriormente, a equação para a escala intermediária carrega as informações contidas na equação desenvolvida para a micro-escala, conforme desejado.

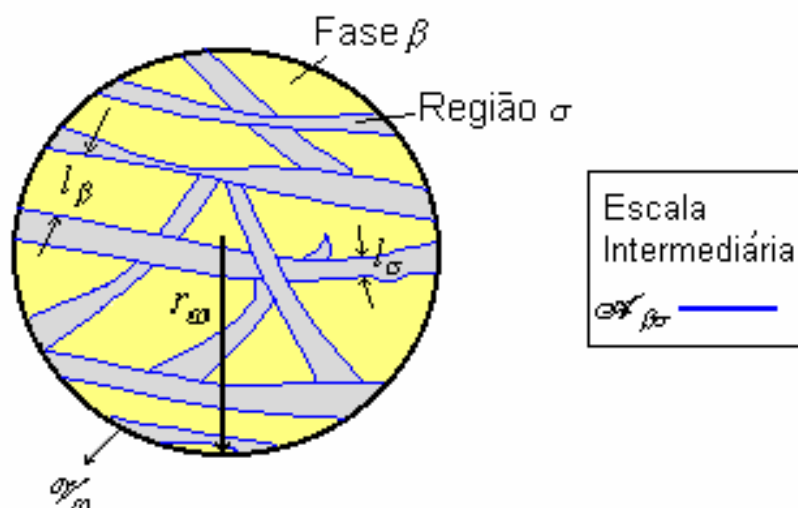


Figura 3.3 - Volume de controle referente à escala intermediária.

A equação para a fase fluida (fase β) é escrita a partir da equação de conservação da espécie química, onde a espécie química de interesse é o corante. Na escala intermediária a convecção não pode ser negligenciada, pois nesta escala ao contrário da anterior, a velocidade do fluido é grande, tornando importante o mecanismo convectivo.

O propósito deste trabalho é desenvolver um modelo matemático capaz de representar o processo de tingimento de fios com vários tipos de corantes. Para o caso específico do corante reativo a hidrólise é um efeito importante a ser considerado.

Portanto, para levar em consideração a hidrólise do corante é adicionado uma taxa de reação, r_A''' , na equação para a fase β .

As equações governantes para as fases β e σ e suas condições iniciais e de contorno são apresentadas abaixo:

Fase β

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) + \Psi r_h''' \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2-2)$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{A\sigma} = h(C_{A\beta} - C_{A\sigma}) \quad , \text{ na interface } \beta\text{-}\sigma \quad (3.2-3)$$

$$\text{C.C.2} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{A\sigma} \quad , \text{ na interface } \beta\text{-}\sigma \quad (3.2-4)$$

Região σ

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma}) - \\ - \Psi (a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h) C_{A\sigma} - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} C_{A\sigma}) \end{aligned} \quad , \text{ na fase } \sigma \quad (3.2-5)$$

$$\text{C.C.3} \quad C_{A\beta} = \mathcal{F}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (3.2-6)$$

$$\text{C.C.4} \quad C_{A\sigma} = \mathcal{G}(\mathbf{r}, t), \quad \text{em } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (3.2-7)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{A\beta} = \mathcal{H}(\mathbf{r}) \quad t=0 \quad (3.2-8)$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{A\sigma} = \mathcal{Q}(\mathbf{r}), \quad t=0 \quad (3.2-9)$$

onde $\mathcal{D}_\sigma = \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa}$, $C_{A\beta}$ e $C_{A\sigma}$ são as concentrações pontuais nas fases β e σ , respectivamente.

A condição de contorno dada pela Equação (3.2-3) informa que o fluxo na interface β - σ é função da diferença de concentração entre a fase β e a região σ . Já a condição de contorno (3.2-4) indica igualdade de fluxo de massa na interface β - σ , ou seja, o fluxo de corante que sai da fase β é igual ao fluxo que entra na região σ . As outras condições de contorno e iniciais ainda não são conhecidas e serão discutidas mais a frente, sendo que $\mathcal{A}_{\beta e}$ e $\mathcal{A}_{\sigma e}$ representam a área de entrada e saída do volume de controle \mathcal{V}_ω , para a fase β e região σ , respectivamente.

O Método da Média no Volume é aplicado novamente, de forma a explicitar as concentrações médias nas Equações (3.2-2) e (3.2-5). Este procedimento já foi realizado na micro-escala e será repetido nesta escala. Para isto aplica-se a integral no volume primeiramente na Equação (3.2-2).

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} dV + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) dV = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) dV + \frac{\Psi}{\mathcal{V}_\omega} \int_{V_\beta} r_h''' dV$$

na fase β (3.2-10)

onde \mathcal{V}_ω representa o volume de controle na escala intermediária, e corresponde à somatória do volume da fase β e da fase sólida σ .

$$\mathcal{V}_\omega = V_\beta + V_\sigma \quad (3.2-11)$$

A Equação (3.2-10) pode ser escrita em termos da média superficial na fase β .

$$\left\langle \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) \right\rangle = \left\langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) \right\rangle + \left\langle \Psi r_h''' \right\rangle \quad (3.2-12)$$

De forma análoga ao procedimento adotado na formulação da micro-escala, utiliza-se os teoremas da média espacial, dados pelas Equações (3.1-12) e (3.1-13), obtendo-se a Equação (3.2-13).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} dA = \\ = \nabla \cdot \langle \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA + \Psi \langle r_h''' \rangle \end{aligned} \quad (3.2-13)$$

A condição de não deslizamento é aplicada na interface $\beta\sigma$, o que permite escrever a Equação (3.2-14), de forma a eliminar o terceiro termo da Equação (3.2-13).

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta = 0, \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.2-14)$$

O teorema da média espacial é aplicado novamente no termo difusivo da Equação (3.2-13), sendo que a difusividade é considerada constante no volume de controle (\mathcal{V}_ω), o que permite escrever a Equação (3.2-15).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} C_{A\beta} dA \right) \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA + \Psi \langle r_h''' \rangle \end{aligned} \quad (3.2-15)$$

Na formulação para a micro-escala, verificamos que a forma mais simples para trabalhar com a equação de transporte é explicitando a concentração em termos da média intrínseca. Portanto, a concentração média superficial é transformada em concentração média intrínseca, através da Equação (3.2-16):

$$\langle C_{A\beta} \rangle = \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.2-16)$$

com,

$$\varepsilon_\beta = \frac{V_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \quad (3.2-17)$$

Fazendo-se uso da decomposição espacial proposta por Gray (1975), para a concentração pontual, dada pela Equação (3.2-18) e considerando que a fase σ é rígida, o que permite afirmar que ε_β é independente do tempo, pode-se escrever a Equação (3.2-15) na forma da Equação (3.2-19):

$$C_{A\beta} = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{C}_{A\beta} \quad (3.2-18)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\beta \nabla \left(\varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta dA \right] + \\ + \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA + \Psi \langle r_h^m \rangle \end{aligned} \quad (3.2-19)$$

A Equação (3.2-19) é trabalhada da mesma forma que a Equação (3.1-25) na micro-escala, o que permite escrevê-la conforme Equação (3.2-20).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta C_{A\beta} \rangle = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\beta \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] + \\ + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA + \Psi \langle r_h^m \rangle \end{aligned} \quad (3.2-20)$$

A Equação (3.2-20) ainda possui variáveis pontuais, e como já foi comentado, é, portanto, necessário escrever a equação de transporte em termos de variáveis médias intrínsecas. Portanto, aplica-se a decomposição espacial para transformar o segundo termo da Equação (3.2-20) em média intrínseca.

$$v_{A\beta} = \langle v_{\beta} \rangle^{\beta} + \tilde{v}_{\beta} \quad (3.2-21)$$

Fazendo-se uso das equações (3.2-18) e (3.2-21), pode-se escrever a Equação (3.2-22).

$$\langle v_{\beta} C_{A\beta} \rangle = \varepsilon_{\beta} \langle v_{\beta} \rangle^{\beta} \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} + \langle \tilde{v}_{\beta} \rangle \langle C_{A\beta} \rangle^{\beta} + \langle v_{\beta} \rangle^{\beta} \langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle + \langle \tilde{v}_{\beta} \tilde{C}_{A\beta} \rangle \quad (3.2-22)$$

As seguintes restrições $\left(\frac{\ell_{\beta}}{L}\right) \ll 1$ e $\left(\frac{r_{\sigma}^2}{L_1 L}\right) \ll 1$ devem ser atendidas para que a aproximação dada pela Equação (3.2-22) seja válida, conforme Revello (2002).

Os termos $\langle \tilde{v}_{\beta} \rangle$ e $\langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle$ são iguais a zero, pois as variáveis \tilde{v}_{β} e $\tilde{C}_{A\beta}$ são as flutuações das respectivas médias intrínsecas no espaço. Portanto, a média das flutuações é necessariamente zero. Este raciocínio fica melhor explicado com a ajuda da Figura 3.4, onde verificamos neste exemplo que $\langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle$ deve ser necessariamente igual a zero.

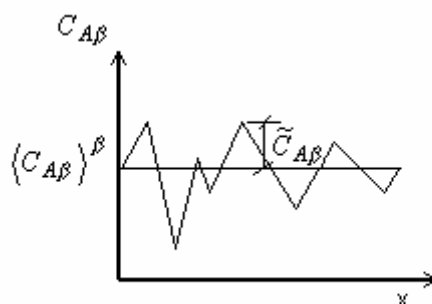


Figura 3.4 - Gráfico da concentração pontual no espaço

Substituindo a Equação (3.2-22) com as simplificações referidas acima na Equação (3.2-20) tem-se:

$$\begin{aligned}
 & \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\beta \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right] + \\
 & + \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - \\
 & - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle + \Psi \langle r_h''' \rangle
 \end{aligned} \tag{3.2-23}$$

A taxa de hidrólise pode ser representada pela Equação (3.1-15) e desenvolvendo-se o termo da média da taxa de hidrólise, se obtêm a Equação (3.2-24).

$$\langle r_h''' \rangle = - \langle k_h C_A \rangle = - k_h \langle C_A \rangle = - k_h \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \tag{3.2-24}$$

A Equação (3.2-24) é adicionada a Equação (3.2-23), o que nos fornece a Equação (3.2-25).

$$\begin{aligned}
 & \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\beta \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right] + \\
 & + \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - \\
 & - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \Psi k_h \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta
 \end{aligned} \tag{3.2-25}$$

O mesmo procedimento adotado para suavização espacial da equação pontual para a fase β , é adotado para a fase σ . Portanto, é aplicada a integral no volume na Equação (3.2-5), resultando na Equação (3.2-26).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle}{\partial t} = & \nabla \cdot \left\langle \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma} \right\rangle + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma} dA - \\ & - \left\langle \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) C_{A\sigma} \right\rangle - \left\langle \Omega a_v|_{\gamma\kappa} \frac{\partial}{\partial t} (K_{eq} C_{A\sigma}) \right\rangle \end{aligned} \quad (3.2-26)$$

Aplicando-se novamente o teorema da média espacial dado pela Equação (3.1-12), substituindo-se as Equações (3.2-16) e (3.2-18) desenvolvidas para a fase σ , e após alguns desenvolvimentos matemáticos tem-se a Equação (3.2-27).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \left(\varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) \right] + \\ & + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} \cdot \nabla C_{A\sigma} dA - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \varepsilon_\sigma \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \\ & - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \varepsilon_\sigma \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.2-27)$$

Como já foi mencionado nesta seção $\varepsilon_\gamma \mathbf{Deff}|_{\gamma\kappa} = \mathcal{D}_\sigma$. Portanto, substituindo esta igualdade na Equação (3.2-27), se obtêm a Equação (3.2-28).

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} = & \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\sigma \cdot \varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) + \\ & + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla C_{A\sigma} dA - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \varepsilon_\sigma \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \\ & - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \varepsilon_\sigma \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.2-28)$$

A concentração pontual presente no fluxo mássico interfacial da Equação (3.2-28) é substituída pela decomposição espacial, sendo o termo $\mathcal{D}_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma$ removido da integral da área, o que nos faz obter um termo similar ao apresentado na Equação (3.1-33). Estas três etapas nos conduzem a Equação (3.2-29).

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla C_{A\sigma} dA = -\nabla \varepsilon_\sigma \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla \tilde{C}_{A\sigma} dA \quad (3.2-29)$$

O mesmo procedimento descrito acima para se obter uma equação para o fluxo interfacial pode ser adotado para a fase β , obtendo-se a Equação (3.2-30).

$$\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA = -\nabla \varepsilon_\beta \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA \quad (3.2-30)$$

Substituindo-se a Equação (3.2-30) na Equação (3.2-25) e a Equação (3.2-29) na Equação (3.2-28) obtêm-se as duas equações finais para o cálculo da concentração na fase fluida e sólida para a escala intermediária, respectivamente. Para finalizar a modelagem do processo de tingimento é necessário calcular $\tilde{C}_{A\beta}$ e $\tilde{C}_{A\sigma}$, para isto é resolvido o problema de fechamento para a escala intermediária.

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) &= \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\beta \varepsilon_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right] + \\ &+ \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) + \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA - \\ &- \nabla \varepsilon_\beta \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \Psi k_h \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \end{aligned} \quad (3.2-31)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} &= \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\sigma \cdot \varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \cdot \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \tilde{C}_{A\sigma} dA \right) + \\ &+ \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla \tilde{C}_{A\sigma} dA - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \varepsilon_\sigma \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \\ &- \nabla \varepsilon_\sigma \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.2-32)$$

3.2.1 Problema de Fechamento na Escala Intermediária

Para que as Equações (3.2-31) e (3.2-32) sejam escritas na sua forma final, ou seja, onde todos os termos sejam escritos em função da concentração média intrínseca, é necessário desenvolver o Problema de Fechamento para determinar $\tilde{C}_{A\beta}$ e $\tilde{C}_{A\sigma}$. Este procedimento é feito, obtendo-se uma equação de transporte para $\tilde{C}_{A\beta}$ e $\tilde{C}_{A\sigma}$ e resolvendo-as sobre uma região local representativa.

As equações para o desvio espacial das concentrações na fase β e σ são obtidas de forma similar ao procedimento adotado na micro-escala. Portanto, a equação para a concentração pontual é subtraída da equação para a concentração média intrínseca, seguindo a definição do desvio espacial, conforme a Equação (3.2-18).

A equação para o desvio espacial das concentrações na fase β é obtida pela subtração da Equação (3.2-34) da Equação (3.2-33), o que permite escrever a Equação (3.2-35).

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_\beta C_{A\beta}) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta}) - \Psi k_h C_{A\beta} \quad , \text{ na fase } \beta \quad (3.2-33)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta = \\ & = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) + \varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right) + \\ & + \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \Psi k_h \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \end{aligned} \quad (3.2-34)$$

A Equação (3.2-35) é a equação governante para $\tilde{C}_{A\beta}$.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \tilde{C}_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\mathbf{v}_\beta C_{A\beta} - \left(\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \right] - \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta = \\
& = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \left(\varepsilon_\beta^{-1} \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \cdot \nabla \varepsilon_\beta - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] - \\
& - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla C_{A\beta} dA + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \Psi k_h \tilde{C}_{A\beta}
\end{aligned} \quad (3.2-35)$$

O segundo termo do lado esquerdo da Equação (3.2-35) é desenvolvido, utilizando as definições dadas pelas Equações (3.2-18) e (3.2-21).

$$\mathbf{v}_\beta C_{A\beta} = \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \quad (3.2-36)$$

Rearranjando-se os termos da equação acima, obtém-se a Equação (3.2-37).

$$\mathbf{v}_\beta C_{A\beta} - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \tilde{\mathbf{v}}_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \mathbf{v}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \quad (3.2-37)$$

Da equação de conservação da massa, é estabelecido que,

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta = 0 \quad (3.2-38)$$

Portanto, pode-se escrever que:

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\beta = - \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \quad (3.2-39)$$

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = - \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta \quad (3.2-40)$$

Desta forma,

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta \quad (3.2-41)$$

Aplicando-se o teorema da divergência e substituindo-se a Equação (3.2-41), na Equação (3.2-37), obtêm-se a Equação (3.2-42).

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left(\mathbf{v}_\beta C_{A\beta} - \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) &= \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \\ &+ \varepsilon_\beta^{-1} \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \cdot \nabla \varepsilon_\beta \end{aligned} \quad (3.2-42)$$

O quarto termo do lado direito da Equação (3.2-35) descreve o fluxo mássico da espécie de interesse da fase fluida para a fase sólida, na interface $\beta\text{-}\sigma$, sendo este termo dado pela Equação (3.2-30).

Substituindo-se as Equações (3.2-42) e (3.2-30) na Equação (3.2-35) e eliminando-se os termos que se anulam, chega-se a Equação (3.2-43).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_{A\beta}}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta &= \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \\ - \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] &- \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA + \\ + \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \tilde{C}_{A\beta} \rangle - \Psi k_h \tilde{C}_{A\beta} \end{aligned} \quad (3.2-43)$$

Com o objetivo de simplificar mais a equação acima, será realizada uma estimativa da ordem de grandeza dos termos que a compõem. O primeiro termo a ser avaliado é o termo difusivo.

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) = O \left(\frac{\mathcal{D}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{\ell_\beta^2} \right) \quad (3.2-44)$$

A ordem de grandeza do termo difusivo não local também é verificada, conforme Equação (3.2-45).

$$\varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] = O \left(\frac{\varepsilon_{\beta}^{-1} \mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{A\beta} a_v|_{\beta\sigma}}{L} \right) \quad (3.2-45)$$

onde,

$$a_v|_{\beta\sigma} = O(\ell_{\beta}^{-1}) \quad (3.2-46)$$

Portanto,

$$\varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] = O \left(\frac{\varepsilon_{\beta}^{-1} \mathcal{D}_{\beta} \tilde{C}_{A\beta}}{\ell_{\beta} L} \right) \quad (3.2-47)$$

Fazendo-se uma comparação da ordem de grandeza do termo difusivo não local e do termo difusivo verifica-se que:

$$\varepsilon_{\beta}^{-1} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{\mathcal{V}_{\omega}} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{C}_{A\beta} dA \right] \ll \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{A\beta}) \quad (3.2-48)$$

O termo dispersivo pode ser importante em algumas situações, será determinada, portanto, a restrição necessária para que o termo de dispersão possa ser desprezado comparativamente ao termo difusivo.

$$\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_{\beta} \tilde{C}_{A\beta} \rangle \ll \nabla \cdot (\mathcal{D}_{\beta} \nabla \tilde{C}_{A\beta}) \quad (3.2-49)$$

Comparando-se a ordem de grandeza do termo dispersivo e difusivo tem-se:

$$O\left(\frac{\langle v_\beta \rangle^\beta \tilde{C}_{A\beta}}{L}\right) \ll O\left(\frac{\mathcal{D}_\beta \tilde{C}_{A\beta}}{\delta_\beta^2}\right) \quad (3.2-50)$$

Rearranjando a Equação (3.2-50) pode obter a Equação (3.2-51).

$$O\left(\frac{\langle v_\beta \rangle^\beta \ell_\beta}{\mathcal{D}_\beta}\right) \ll O\left(\frac{L \ell_\beta}{\delta_\beta^2}\right) \quad (3.2-51)$$

Portanto, a condição restritiva específica para que o termo dispersivo possa ser negligenciado, comparativamente ao termo difusivo, é dada pela Equação (3.2-52).

$$Pe \ll \frac{\ell_\beta L}{\delta_\beta^2} \quad (3.2-52)$$

A hipótese de problema quase-estacionário pode ser aplicada, se o termo difusivo for muito maior que o termo de acúmulo, ou seja, se a desigualdade enunciada na Equação (3.2-53) for satisfeita,

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) \gg \frac{\partial \tilde{C}_{A\beta}}{\partial t} \quad (3.2-53)$$

o que estabelece a seguinte condição restritiva.

$$\frac{\mathcal{D}_\beta t^*}{\ell_\beta^2} \gg 1, \text{ problema quase-estacionário} \quad (3.2-54)$$

O Problema de Fechamento para $\tilde{C}_{A\beta}$ pode ser considerado quase-estacionário se a restrição dada pela Equação (3.2-54) for satisfeita. Isto não implica que o problema real a ser resolvido, no caso o processo de tingimento de fios em bobinas, seja quase-estacionário.

Satisfeita as condições restritivas impostas pelas Equações (3.2-52) e (3.2-54), pode-se simplificar os termos de menor ordem de grandeza, conforme as desigualdades dadas pelas Equações (3.2-48), (3.2-49) e (3.2-53), na Equação (3.2-43), obtendo-se a Equação (3.2-55).

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta &= \\ = \nabla \cdot (\mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta}) - \frac{\varepsilon_\beta^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} dA - \Psi k_h \tilde{C}_{A\beta} \end{aligned} \quad (3.2-55)$$

As decomposições espaciais das concentrações na fase β e região σ , similar a Equação (3.2-18) são substituídas na Equação (3.2-4), obtendo-se a condição de contorno para a equação do desvio espacial das concentrações na fase β e região σ , apresentada pela Equação (3.2-56). Assumindo-se o modelo espacialmente periódico, ou seja, ocorre uma repetição no desvio espacial da concentração em um raio (\mathbf{r}), e um raio ($\mathbf{r} + \ell_i$). Desta forma, a condição de contorno dada pela Equação (3.2-6), pode ser substituída por uma condição de periodicidade na variável desvio da concentração, o que permite escrever a Equação (3.2-57).

$$\begin{aligned} \text{C.C.1} \quad & -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \tilde{C}_{A\beta} + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} = \\ & = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-56)$$

$$\text{C.C.2} \quad \tilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_{A\beta}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-57)$$

Para obter a equação governante para $\tilde{C}_{A\sigma}$ subtrai-se a Equação (3.2-5) da Equação (3.2-28) e, adotando-se um procedimento similar ao da equação para $\tilde{C}_{A\beta}$, resulta na Equação (3.2-58).

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma}) = & \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \cdot \nabla \tilde{C}_{A\sigma} dA + \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \tilde{C}_{A\sigma} + \\ & + \Omega a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \tilde{C}_{A\sigma}}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.2-58)$$

É assumida também a condição de periodicidade para a fase σ , que é representada pela Equação (3.2-59).

$$\text{C.C.3} \quad \tilde{C}_{A\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{C}_{A\sigma}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-59)$$

Variáveis de Fechamento

Para resolver as equações do problema de fechamento na escala intermediária é proposta uma função característica. Esta função está representada pelas Equações (3.2-60) e (3.2-61) na fase β e região σ , respectivamente.

$$\tilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - s_\beta \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varphi \quad (3.2-60)$$

$$\tilde{C}_{A\sigma} = \mathbf{b}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - s_\sigma \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varpi \quad (3.2-61)$$

onde $\mathbf{b}_{A\beta}$, $\mathbf{b}_{A\sigma}$, s_β , s_σ , φ e ϖ são as variáveis de fechamento para ambas as fases.

Substituindo-se as Equações (3.2-60) e (3.2-61) nas Equações (3.2-55) a (3.2-59), obtêm-se dois problemas de fechamento para a fase β e região σ .

Problema Ia

$$\tilde{\nabla}_\beta + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta = \mathcal{D}_\beta \nabla^2 \mathbf{b}_\beta - \varepsilon_\beta^{-1} \mathbf{u}_\beta - \Psi k_h \mathbf{b}_\beta, \text{ na fase } \beta \quad (3.2-62)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-63)$$

$$\text{C.C.2} \quad \mathbf{b}_\beta(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_\beta(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-64)$$

$$\langle \mathbf{b}_\beta \rangle^\beta = 0 \quad (3.2-65)$$

Problema Ib

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_\sigma \nabla^2 \mathbf{b}_\sigma &= \varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{u}_\sigma + \Psi \left(a_v|_{\gamma_K} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \mathbf{b}_\sigma + \\ &+ \Omega a_v|_{\gamma_K} K_{eq} \frac{\partial \mathbf{b}_\sigma}{\partial t} \end{aligned} \quad \text{, na região } \sigma \quad (3.2-66)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\sigma = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-67)$$

$$\text{C.C.2} \quad \mathbf{b}_{A\sigma}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_{A\sigma}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-68)$$

$$\langle \mathbf{b}_\sigma \rangle^\sigma = 0 \quad (3.2-69)$$

Problema IIa

$$\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla s_\beta = \mathcal{D}_\beta \nabla^2 s_\beta - \varepsilon_\beta^{-1} a_v|_{\beta\sigma} h - \Psi k_h s_\beta, \text{ na fase } \beta \quad (3.2-70)$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla s_\beta = 0 \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-71)$$

$$\text{C.C.2} \quad s_\beta(\mathbf{r} + \ell_i) = s_\beta(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-72)$$

$$\langle s_\beta \rangle^\beta = 0 \quad (3.2-73)$$

Problema IIb

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_\sigma \nabla^2 s_\sigma = & -\varepsilon_\sigma^{-1} a_v|_{\beta\sigma} h + \Psi(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h) s_\sigma + \\ & + \Omega a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial s_\sigma}{\partial t} \end{aligned} \quad , \text{ na região } \sigma \quad (3.2-74)$$

$$\text{C.C.1} \quad \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla s_\sigma = 0 \quad \text{em } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (3.2-75)$$

$$\text{C.C.2} \quad s_\sigma(\mathbf{r} + \ell_i) = s_\sigma(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-76)$$

$$\langle s_\sigma \rangle^\sigma = 0 \quad (3.2-77)$$

onde \mathbf{u}_β da Equação (3.2-62) é definido pela Equação (3.2-78) e \mathbf{u}_σ da Equação (3.2-66) é definido pela Equação (3.2-79).

$$\mathbf{u}_\beta = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \mathbf{b}_\beta dA \quad (3.2-78)$$

$$\mathbf{u}_\sigma = -\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla \mathbf{b}_\sigma dA \quad (3.2-79)$$

O termo $a_v|_{\beta\sigma} h$ presente nas Equações (3.2-70) e (3.2-74) é o produto do coeficiente convectivo de transferência de massa com a área interfacial por unidade de volume na escala intermediária. Este termo é definido pela Equação (3.2-80).

$$a_v|_{\beta\sigma} h = \frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla s_\beta dA = -\frac{1}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_\sigma \nabla s_\sigma dA \quad (3.2-80)$$

Considerando-se que as constantes φ e ϖ não passam pelo filtro, estas podem ser desconsideradas do problema de fechamento.

As Equações (3.2-62) a (3.2-77) formam o sistema de equações do problema de fechamento para a escala intermediária. Estas equações devem ser resolvidas escolhendo-se uma geometria qualquer, que de preferência seja similar à geometria do problema físico a ser resolvido. No presente trabalho, a escala intermediária é formada por fios, ou seja, a região σ é muito bem representada por uma região de geometria cilíndrica.

Equação Média da Escala Intermediária

Para se obter as equações médias na fase β e região σ na forma fechada, as Equações (3.2-60) e (3.2-61), são substituídas nas equações para o cálculo da concentração média intrínseca, Equações (3.2-31) e (3.2-32), obtendo-se as Equações (3.2-81) e (3.2-86), respectivamente.

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) - \nabla \cdot \left[\mathbf{d}_\beta \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] - \\ - \mathbf{u}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta^* \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) - a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) - \\ - \Psi k_h \varepsilon_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \nabla \varepsilon_\beta \cdot \mathcal{D}_\beta \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \end{aligned} \quad (3.2-81)$$

onde \mathcal{D}_β^* é o tensor dispersão total na fase β definido pela equação,

$$\mathcal{D}_\beta^* = \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma}^\beta + \mathcal{D} \quad (3.2-82)$$

sendo $\mathbf{Deff}|_{\beta\sigma}^\beta$ o tensor difusividade efetiva na fase β definido por:

$$\varepsilon_\beta \mathbf{Deff}|_{\beta\sigma}^\beta = \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta + \frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_\beta dA \quad (3.2-83)$$

e \mathcal{D} o tensor dispersão hidrodinâmica definido pela Equação (3.2-84).

$$\mathcal{D} = -\langle \tilde{\mathbf{v}}_\beta \mathbf{b}_\beta \rangle^\beta \quad (3.2-84)$$

O coeficiente adicional de velocidade gerado pela diferença de concentração entre a fase β e região σ , \mathbf{d}_β , é definido pela Equação (3.2-85). Já o coeficiente adicional de velocidade gerado pelo gradiente de concentração na fase β , \mathbf{u}_β , é dado pela Equação (3.2-78) e o coeficiente convectivo de transferência de massa, h , é definido pela Equação (3.2-80).

$$\mathbf{d}_\beta = -\frac{\mathcal{D}_\beta}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} s_\beta dA \quad (3.2-85)$$

A equação média final para o cálculo da concentração de corante dentro do fio da bobina (região σ) é dada por,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\mathbf{d}_\sigma \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right] + \mathbf{u}_\sigma \cdot \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = \\ = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\sigma^* \cdot \varepsilon_\sigma \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + a_v|_{\beta\sigma} h \left(\langle C_{A\beta} \rangle^\beta - \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) - \\ - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \varepsilon_\sigma \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \varepsilon_\sigma \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (3.2-86)$$

onde \mathcal{D}_σ^* é o tensor difusividade efetiva na fase σ definido por,

$$\mathcal{D}_\sigma^* = \mathcal{D}_\sigma + \frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{b}_\sigma dA \quad (3.2-87)$$

e \mathbf{d}_σ , é definido pela Equação (3.2-88).

$$\mathbf{d}_\sigma = \frac{\mathcal{D}_\sigma}{\mathcal{V}_\omega} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} s_\sigma dA \quad (3.2-88)$$

As Equações (3.2-81) e (3.2-86) apresentam alguns coeficientes de transporte clássicos, como o tensor dispersão total, \mathcal{D}_β^* e o coeficiente convectivo de transferência de massa, h . No entanto, os coeficientes \mathbf{d}_β e \mathbf{u}_β não são clássicos e não aparecem nas equações empíricas usadas na literatura. Estes termos adicionais indicam que o termo convectivo é alterado com a presença de um gradiente de concentração, sendo que este fenômeno já foi observado no caso de dispersão em poros com adsorção na superfície do sólido, conforme Paine *et al.* (1983) e Edward *et al.* (1991b).

Estudos realizados por Quintard e Whitaker (1994c) mostram as situações nas quais estes termos tornam-se desprezíveis. No presente trabalho, a contribuição destes termos de transporte convectivos é negligenciada.

3.3 - Modelagem Matemática da Macro-Escala

O objetivo desta seção é desenvolver um modelo que seja válido para a região formada por toda a bobina de fio (região ω) e para o banho de tingimento ao redor dela, confinado no interior do equipamento, conforme apresentado na Figura 3.5.

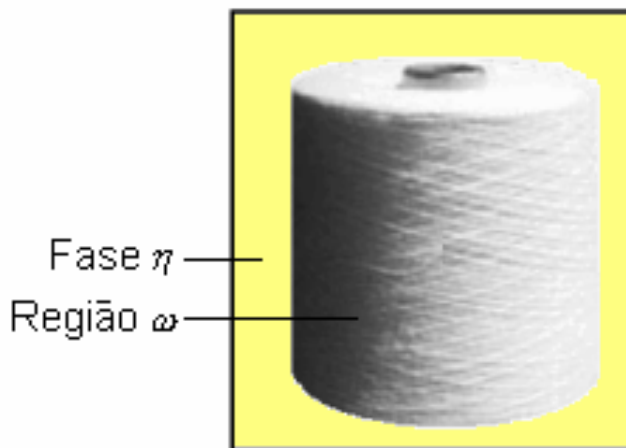


Figura 3.5 – Esquema representativo da macro-escala.

O desenvolvimento do modelo matemático nesta última escala é necessário para se obter a queda da concentração de corante no banho de tingimento fora da bobina com o tempo, pois a medida que o processo de tingimento é realizado o corante vai sendo transferido do banho para a fibra, sendo o efeito da hidrólise para corantes reativos um aspecto que deve ser computado. Este corante perdido pelo banho de tingimento não é repostado, pois este processo é por esgotamento (batelada). Desta forma, a queda de concentração de corante no banho é um importante parâmetro do processo de tingimento, sendo que é de grande interesse para a indústria a predição do comportamento deste parâmetro através da simulação.

As equações para as concentrações médias na escala intermediária, quando transformadas em equações para a macro-escala tornam-se concentrações pontuais, devido à diferença de escala, sendo as novas notações apresentadas pelas Equações (3.3-1) e (3.3-2).

$$\langle C_{A\beta} \rangle^\beta = C_{A\beta}^\omega \quad (3.3-1)$$

$$\langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma = C_{A\sigma}^\omega \quad (3.3-2)$$

O esquema simplificado do processo de tingimento e da região que forma a macro-escala é apresentado na Figura 3.6, onde a região quadriculada é o domínio de cálculo, ou seja, a bobina de fios. Devido à simetria do problema é considerada apenas a metade da bobina. A face oeste é o suporte da bobina, com raio R_I , a face leste, com raio R_E , está em contato com o banho de tingimento, que possui uma concentração $C_{A\eta}$, a altura da bobina é H .

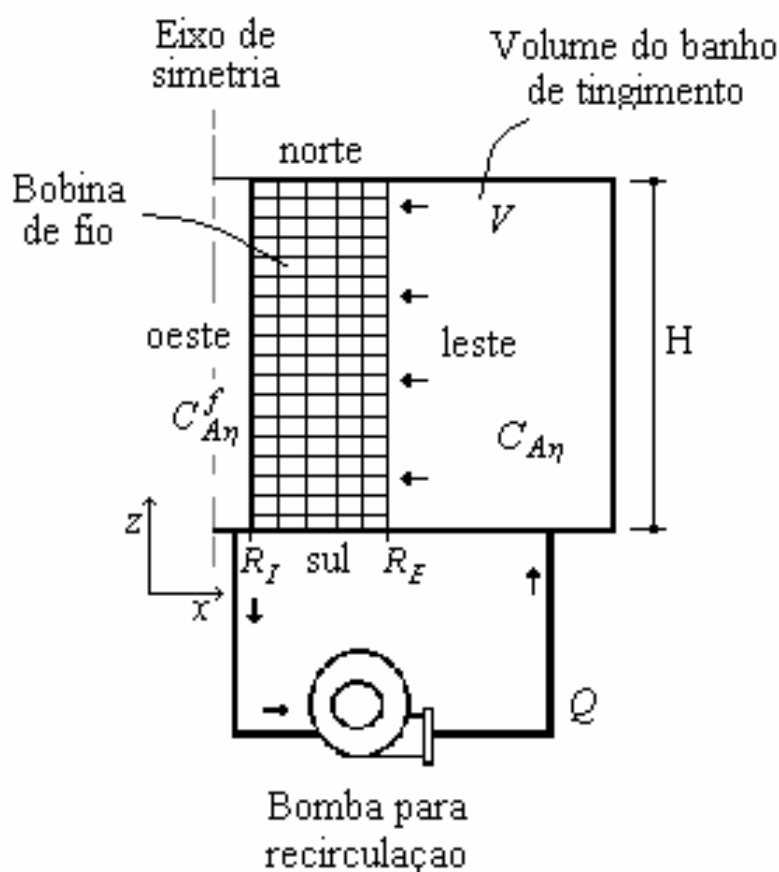


Figura 3.6 – Esquema do equipamento para tingimento de fios em bobinas.

Fazendo-se um balanço de massa no banho de tingimento, o qual é admitido totalmente agitado, pode-se calcular a variação de $C_{A\eta}$ com relação ao tempo, conforme apresentado na Equação (3.3-3), onde Q é a vazão de recirculação, V o volume do banho de tingimento e $C_{A\eta}^f$ é a concentração de corante na saída do suporte, no mesmo intervalo de tempo. Portanto, o acúmulo de corante (termo transiente) é igual ao corante que entra no banho de tingimento (contido no banho reciclado, ou seja, que sai pelo suporte da bobina), menos o corante que sai (contido no banho bombeado para dentro da bobina).

A concentração de corante no início do processo para a fase β e região σ é igual a C_i , ou seja, a bobina inicia o processo de tingimento inundada pelo banho de tingimento externo à bobina. Esta concentração é conhecida e depende da intensidade da cor requerida para os fios.

As condições de contorno para as concentrações de corante na região σ e fase β para as faces sul e norte são de gradiente de concentração nulo, uma vez que não há fluxo nesta direção. Já as condições de contorno para as faces leste e oeste dependem do sentido do fluxo, o qual pode ser de fora da bobina para o centro ou vice e versa. Considerando que o escoamento é no sentido de fora da bobina para o centro, tem-se na face leste (interface $A_{\eta\omega}$) concentração de corante prescrita e igual a concentração do banho de tingimento, para a fase β e região σ .

Desta forma, as equações governantes na macro-escala, juntamente com suas respectivas condições de contorno são apresentadas a seguir:

$$\frac{dC_{A\eta}}{dt} = \frac{Q}{V} (C_{A\eta} - C_{A\eta}^f) \quad (3.3-3)$$

$$\text{C.I.1} \quad C_{A\eta} = C_i, \quad t = 0 \quad (3.3-4)$$

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial C_{A\beta}^\omega}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta C_{A\beta}^\omega \right) = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta^* \nabla C_{A\beta}^\omega \right) - a_v|_{\beta\sigma} h \left(C_{A\beta}^\omega - C_{A\sigma}^\omega \right) - \Psi k_h \varepsilon_\beta C_{A\beta}^\omega \quad (3.3-5)$$

$$\text{C.I.2} \quad C_{A\beta}^\omega = C_i, \quad t = 0 \quad (3.3-6)$$

$$\text{C.C.1} \quad C_{A\beta}^\omega = C_{A\eta}, \quad \text{na interface } A_{\eta\omega}, \text{ em } R_E. \quad (3.3-7)$$

$$\text{C.C.2} \quad \nabla C_{A\beta}^\omega = 0, \quad \text{na interface } A_{\eta\omega}, \text{ em } R_I. \quad (3.3-8)$$

$$\varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma \frac{\partial C_{A\sigma}^\omega}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\mathcal{D}_\sigma^* \cdot \varepsilon_\sigma \nabla C_{A\sigma}^\omega \right) + a_v|_{\beta\sigma} h \left(C_{A\beta}^\omega - C_{A\sigma}^\omega \right) - \Psi \left(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \varepsilon_\sigma C_{A\sigma}^\omega - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \varepsilon_\sigma \frac{\partial C_{A\sigma}^\omega}{\partial t} \quad (3.3-9)$$

$$\text{C.I.3} \quad C_{A\sigma}^\omega = C_i, \quad t = 0 \quad (3.3-10)$$

$$\text{C.C.3} \quad C_{A\sigma}^\omega = C_{A\eta}, \quad \text{na interface } A_{\eta\omega}, \text{ em } R_E. \quad (3.3-11)$$

$$\text{C.C.4} \quad \nabla C_{A\sigma}^\omega = 0, \quad \text{na interface } A_{\eta\omega}, \text{ em } R_I. \quad (3.3-12)$$

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA NUMÉRICA

Neste capítulo apresentam-se os procedimentos numéricos utilizados para resolução das equações diferenciais parciais obtidas no capítulo de modelagem matemática. Na primeira etapa é apresentada a metodologia numérica para a solução das equações governantes do processo de tingimento de fios em bobinas, bem como é realizada a transformação da equação de conservação da espécie química do sistema de coordenadas cilíndricas para o generalizado. Este novo sistema de coordenadas facilita a aplicação das condições de contorno para os casos onde são tingidas bobinas cônicas. A equação transformada é então integrada no volume de controle do plano transformado e no tempo, onde são obtidos os coeficientes das equações algébricas e feitas às aproximações numéricas para a aplicação das condições de contorno.

Na segunda e terceira etapa deste capítulo são apresentadas as metodologias numéricas aplicadas para a solução das equações diferenciais parciais obtidas no desenvolvimento do problema de fechamento da micro-escala e da escala intermediária.

4.1 – Solução das Equações Governantes do Processo de Tingimento

As principais características e respectivos esquemas numéricos usados na implementação do algoritmo numérico para a solução das equações governantes do processo de tingimento de fios em bobinas são apresentados a seguir.

Sistema de coordenadas generalizadas

A aplicação deste sistema de coordenadas torna o programa computacional bastante geral, pois este é escrito em relação a um domínio computacional fixo, permitindo que uma grande classe de problemas possam ser resolvidos, gerando apenas um novo sistema de coordenadas, adequado ao novo problema. Portanto, o código computacional desenvolvido para a solução do processo de tingimento de bobinas cônicas e cilíndricas é o mesmo, sendo necessário apenas à geração de uma nova malha computacional adequada ao problema em estudo.

Volumes fictícios

São usados volumes fictícios para facilitar a implementação computacional das condições de contorno, permitindo desta forma que seja realizado o mesmo tratamento para todos os volumes de controle do domínio computacional, incluindo os volumes da fronteira.

Formulação implícita

Nesta formulação é necessário resolver um sistema linear de equações, pois todas as variáveis do domínio de cálculo são escritas no mesmo intervalo de tempo (Maliska, 1995).

Função de interpolação WUDS

A função de interpolação WUDS (Raithby e Torrance, 1974) é aplicada neste trabalho, pois esta leva em consideração as características do problema físico e é de fácil implementação.

Arranjo co-localizado de variáveis

Todas as variáveis do problema em questão são armazenadas no centro dos volumes de controle. A aplicação deste arranjo reduz significativamente a memória computacional necessária para resolver o problema, e diminui, em muito, os cálculos referentes às informações geométricas e coeficientes, tornando o código mais compacto e fácil de implementar (Guelli U. Souza, 1992).

Solução dos sistemas de equações lineares

O método MSI "Modified Strongly Implicit Procedure", proposto por Schneider e Zedan (1981), é utilizado neste trabalho para a solução dos sistemas de equações lineares.

4.1.1 - Transformação do Sistema de Coordenadas

Para a aplicação de técnicas de solução numérica é necessário discretizar o domínio de cálculo, ou seja, dividir a geometria do problema físico em vários segmentos chamados volumes de controle. Esta discretização deve estar referenciada a um sistema de coordenadas, que normalmente é o cartesiano, cilíndrico ou esférico. Geometrias com formas simples tem sua representação facilmente enquadrada num dos três sistemas de coordenadas citados. Porém, quando deseja-se resolver problemas com geometrias diferentes, é muito difícil a aplicação de um sistema de coordenada ortogonal, pois a malha não coincide com as fronteiras do problema físico, conforme ilustra a Figura 4.1, sendo então necessário interpolar as propriedades sobre os pontos da fronteira nos quais estas não são conhecidas, para a aplicação da condição de contorno. Esta aproximação pode produzir gradientes irreais nas vizinhanças destas fronteiras, alterando significativamente a solução, pois o contorno normalmente é a região de maior sensibilidade (Souza e Ulson de Souza, 1999).

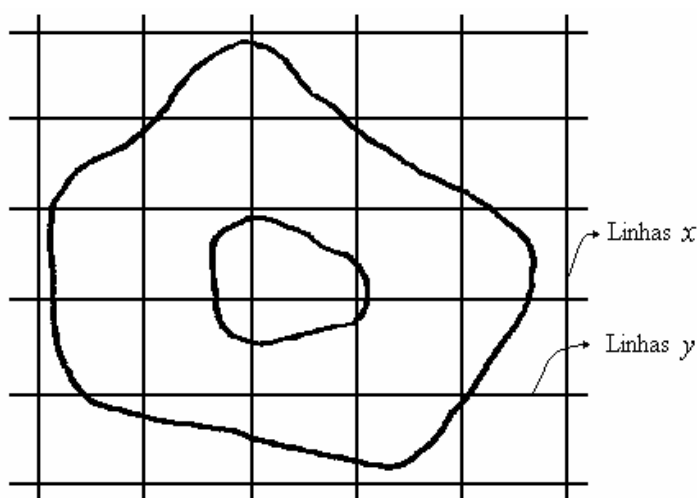


Figura 4.1 - Malha de um sistema de coordenadas cartesianas (Maliska, 1995).

Para resolver este problema pode-se aplicar um sistema de coordenadas adaptado à geometria do problema físico. Desta forma evita-se o problema da aplicação das condições de contorno, uma vez que existem linhas coordenadas sobre os limites físicos da região em estudo, como pode ser observado na Figura 4.2. O sistema de coordenadas generalizadas será aplicado neste trabalho, e a transformação se dá do sistema de coordenadas cilíndricas (r, z, θ) para o generalizado (ξ, η, γ) , conforme apresentado por Souza (2000).

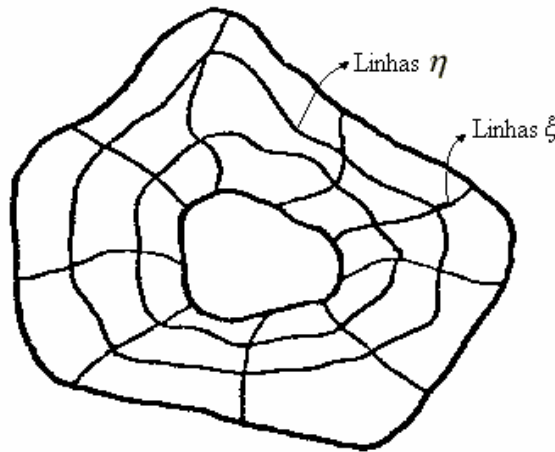


Figura 4.2 - Malha de um sistema de coordenadas generalizadas (Maliska, 1995).

As equações de conservação da espécie química obtidas na modelagem matemática para a fases β e região σ , escritas numa forma geral no sistema de coordenadas cilíndricas, considerando-se simetria axial, são dadas pela Equação (4.1-1). Nesta equação a variação dos termos difusivos e convectivos com a coordenada z foram mantidas para assegurar um caráter mais geral ao modelo desenvolvido.

$$a \frac{\partial \phi}{\partial t} + b \left[\frac{1}{r} \frac{\partial (ru_r \phi)}{\partial r} + \frac{\partial (u_z \phi)}{\partial z} \right] = \Gamma^\phi \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right] + S^\phi \quad (4.1-1)$$

Os parâmetros ϕ , Γ^ϕ , a , b e S^ϕ da Equação (4.1-1) são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 – Definição das variáveis ϕ , Γ^ϕ , a , b e S^ϕ .

Equação de Conservação	ϕ	Γ^ϕ	a	b	S^ϕ
Fase β	$C_{A\beta}^\omega$	$\varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta^*$	ε_β	ε_β	S^β
Fase σ	$C_{A\sigma}^\omega$	$\varepsilon_\sigma \mathcal{D}_\sigma^*$	$\varepsilon_\sigma \varepsilon_\gamma$	0	S^σ

Tabela 4.2 – Termos fontes da Equação (4.1-1)

S^ϕ
$S^\beta = -a_v _{\beta\sigma} h \left(C_{A\beta}^\omega - C_{A\sigma}^\omega \right) - \Psi k_h \varepsilon_\beta C_{A\beta}^\omega$
$S^\sigma = +a_v _{\beta\sigma} h \left(C_{A\beta}^\omega - C_{A\sigma}^\omega \right) - \Psi \left(a_v _{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h \right) \varepsilon_\sigma C_{A\sigma}^\omega -$ $-\Omega a_v _{\gamma\kappa} K_{eq} \varepsilon_\sigma \frac{\partial}{\partial t} C_{A\sigma}^\omega$

A Equação (4.1-1) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\frac{\partial(q)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rE)}{\partial r} + \frac{\partial(F)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rR) + \frac{\partial}{\partial z} (S) + S^\phi \quad (4.1-2)$$

onde,

$$q = a\phi ; \quad E = b u_r \phi ; \quad F = b u_z \phi ; \quad R = \Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial r} ; \quad S = \Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (4.1-3)$$

As variáveis r e z são transformadas para ξ e η , e devido à geometria e à consideração de problema bidimensional, tem-se:

$$\xi = \xi(r, z) ; \quad \eta = \eta(r, z) \quad (4.1-4)$$

Neste trabalho será utilizada a notação dada pela Equação (4.1-5)

$$\xi_r = \partial \xi / \partial r \quad (4.1-5)$$

O Jacobiano para esta transformação é dado por:

$$J = \begin{vmatrix} \xi_r & \xi_z \\ \eta_r & \eta_z \end{vmatrix} \quad \text{ou} \quad J^{-1} = \begin{vmatrix} r_\xi & r_\eta \\ z_\xi & z_\eta \end{vmatrix}$$

$$J = \xi_r \eta_z - \eta_r \xi_z \quad \text{e} \quad J^{-1} = r_\xi z_\eta - r_\eta z_\xi \quad (4.1-6)$$

sendo que J^{-1} é o Jacobiano da transformação inversa.

As derivadas são transformadas, usando-se a regra da cadeia, tal que:

$$f_r = \xi_r f_\xi + \eta_r f_\eta ; \quad f_z = \xi_z f_\xi + \eta_z f_\eta \quad (4.1-7)$$

Pode-se então obter as seguintes relações:

$$\xi_r = z_\eta J ; \quad \xi_z = -r_\eta J ; \quad \eta_r = -z_\xi J ; \quad \eta_z = r_\xi J \quad (4.1-8)$$

Aplicando-se a regra da cadeia, substituindo as expressões da Equação (4.1-8) na Equação (4.1-2) e após alguns desenvolvimentos matemáticos, tem-se que:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(q)}{\partial t} + \frac{1}{r} \left[J \frac{\partial}{\partial \xi} (r E z_\eta) - J \frac{\partial}{\partial \eta} (r E z_\xi) \right] + \left[-J \frac{\partial}{\partial \xi} (F r_\eta) + J \frac{\partial}{\partial \eta} (F r_\xi) \right] = \\ & = \frac{1}{r} \left[J z_\eta \frac{\partial(rR)}{\partial \xi} - J z_\xi \frac{\partial(rR)}{\partial \eta} \right] + \left[-J r_\eta \frac{\partial(S)}{\partial \xi} + J r_\xi \frac{\partial(S)}{\partial \eta} \right] + S^\phi \end{aligned} \quad (4.1-9)$$

onde

$$R = \Gamma^\phi \left(J z_\eta \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - J z_\xi \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \quad (4.1-10)$$

$$S = \Gamma^\phi \left(-J r_\eta \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + J r_\xi \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \quad (4.1-11)$$

Dividindo a Equação (4.1-9) por J , substituindo-se as Equações (4.1-10) e (4.1-11) e rearranjando, obtém-se:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{J} \frac{\partial(a\phi)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} [r b \phi (u_r z_\eta - u_z r_\eta)] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} [r b \phi (u_z r_\xi - u_r z_\xi)] = \frac{S^\phi}{J} + \\ & + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[J r \Gamma^\phi (z_\eta^2 + r_\eta^2) \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[-J r \Gamma^\phi (z_\eta z_\xi + r_\eta r_\xi) \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right] + \\ & + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[-J r \Gamma^\phi (z_\eta z_\xi + r_\eta r_\xi) \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[J r \Gamma^\phi (z_\xi^2 + r_\xi^2) \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right] \end{aligned} \quad (4.1-12)$$

Definindo-se as seguintes variáveis:

$$U = u_r z_\eta - u_z r_\eta; \quad W = u_z r_\xi - u_r z_\xi \quad (4.1-13)$$

$$\alpha^* = z_\eta^2 + r_\eta^2; \quad \beta^* = z_\eta z_\xi + r_\eta r_\xi; \quad \gamma^* = z_\xi^2 + r_\xi^2 \quad (4.1-14)$$

$$C_1 = J r \Gamma^\phi \alpha^*; \quad C_2 = -J r \Gamma^\phi \beta^*; \quad C_3 = J r \Gamma^\phi \gamma^* \quad (4.1-15)$$

A equação (4.1-12) pode ser escrita conforme Equação (4.1-16).

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} \frac{\partial(a\phi)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} [rb\phi U] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} [rb\phi W] = & + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) + \\ & + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) + \frac{S^\phi}{J} \end{aligned} \quad (4.1-16)$$

As Equações (4.1-13) a (4.1-16), juntamente com as definições de ϕ , Γ^ϕ , a , b e S^ϕ dadas nas Tabelas (4.1) e (4.2), formam o conjunto das equações governantes do problema em estudo, escritas no sistema de coordenadas generalizadas.

4.1.2 - Discretização das Equações Governantes

O Método dos Volumes Finitos consiste na aplicação dos princípios de conservação (massa, energia, espécie química, etc.), de forma discreta nos volumes de controle formados pela discretização do domínio principal de cálculo. O domínio principal é entendido como a região na qual se deseja determinar o comportamento do escoamento.

A Equação (4.1-16) é utilizada para a obtenção da equação discretizada, através da realização de uma integração espacial e temporal sobre o volume de controle delimitado por duas linhas de ξ e η constantes.

A equação geral do modelo matemático (Equação (4.1-16)) pode ser decomposta em oito termos conforme apresentada a seguir:

$$\begin{aligned} \underbrace{\frac{1}{J} \frac{\partial(a\phi)}{\partial t}}_{(1)} + \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} [rb\phi U]}_{(2)} + \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} [rb\phi W]}_{(3)} = & \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)}_{(4)} + \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)}_{(5)} + \\ & + \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)}_{(6)} + \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)}_{(7)} + \underbrace{\frac{S^\phi}{J}}_{(8)} \end{aligned} \quad (4.1-17)$$

Para considerar a axissimetria, deve-se levar em conta o perímetro médio do volume, definido por $2\pi r_P$, onde r_P é o raio correspondente ao volume de controle em questão.

Integrando-se todos os termos da Equação (4.1-17), no volume de controle ilustrado na Figura 4.3 e no tempo, tem-se as expressões apresentadas a seguir:

$$\begin{aligned} \text{Termo (1)} &= \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_t^{t+\Delta t} \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{a\phi}{J} \right) \right] 2\pi r dt d\xi d\eta = 2\pi \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left[\left(\frac{a\phi}{J} \right)^{t+\Delta t} - \left(\frac{a\phi}{J} \right)^t \right] r d\xi d\eta \\ \text{Termo (1)} &= 2\pi \left[\left(\frac{a\phi}{J} \right)_P^{t+\Delta t} - \left(\frac{a\phi}{J} \right)_P^t \right] r_P \Delta\xi \Delta\eta \end{aligned} \quad (4.1-18)$$

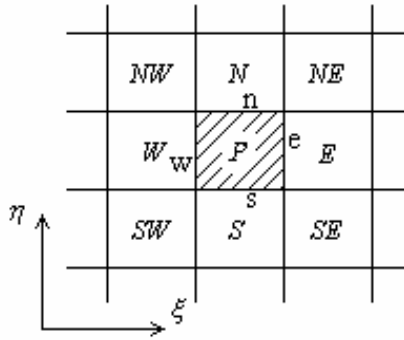


Figura 4.3 - Volume de controle de integração.

Por simplicidade de notação, utilizar-se-á $n+1 = t + \Delta t$ e $n = t$. Agrupando-se os termos da Equação (4.1-18), tem-se:

$$M_P = \frac{r_P \Delta\xi \Delta\eta}{J_P} \quad (4.1-19)$$

$$\text{Termo(1)} = \left[(aM_P \phi_P)^{n+1} - (aM_P \phi_P)^n \right] 2\pi \quad (4.1-20)$$

O termo 2π , por aparecer em todos os termos, é simplificado e portanto não será apresentado nas equações seguintes.

$$\begin{aligned} \text{Termo (2)} &= \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (br\phi U) \right] r d\xi d\eta dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} [(br\phi U)_e - (br\phi U)_w] d\eta dt \\ \text{Termo (2)} &= [(br\phi U)_e - (br\phi U)_w]^{n+\theta} \Delta\eta \Delta t \end{aligned} \quad (4.1-21)$$

$$\begin{aligned} \text{Termo (3)} &= \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} (br\phi W) \right] r d\eta d\xi dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} [(br\phi W)_n - (br\phi W)_s] d\xi dt \\ \text{Termo (3)} &= [(br\phi W)_n - (br\phi W)_s]^{n+\theta} \Delta\xi \Delta t \end{aligned} \quad (4.1-22)$$

A integração com relação ao tempo foi tomada no instante de tempo $n + \theta$, onde $0 \leq \theta \leq 1$; $\theta = 0$ corresponde à formulação explícita e $\theta = 1$ à formulação totalmente implícita.

Agrupando-se os termos das Equações (4.1-21) e (4.1-22), tem-se:

$$\dot{M}_e = (brU)_e \Delta\eta; \quad (4.1-23)$$

$$\dot{M}_w = (brU)_w \Delta\eta \quad (4.1-24)$$

$$\dot{M}_n = (brW)_n \Delta\xi \quad (4.1-25)$$

$$\dot{M}_s = (brW)_s \Delta\xi \quad (4.1-26)$$

obtendo-se as Equações (4.1-27) e (4.1-28).

$$Termo(2) = \left(\dot{M}_e \phi_e - \dot{M}_w \phi_w \right)^{n+\theta} \Delta t \quad (4.1-27)$$

$$Termo(3) = \left(\dot{M}_n \phi_n - \dot{M}_s \phi_s \right)^{n+\theta} \Delta t \quad (4.1-28)$$

Integrando-se os termos difusivos e o fonte, obtêm-se as equações a seguir.

$$Termo(4) = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \right] r d\xi d\eta dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left[\left(C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_e - \left(C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_w \right] d\eta dt$$

$$Termo(4) = \left[\left(C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_e - \left(C_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_w \right]^{n+\theta} \Delta \eta \Delta t \quad (4.1-29)$$

$$Termo(5) = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \right] r d\xi d\eta dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left[\left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_e - \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_w \right] d\eta dt$$

$$Termo(5) = \left[\left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_e - \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_w \right]^{n+\theta} \Delta \eta \Delta t \quad (4.1-30)$$

$$Termo(6) = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right) \right] r d\eta d\xi dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left[\left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_n - \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_s \right] d\xi dt$$

$$Termo(6) = \left[\left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_n - \left(C_2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_s \right]^{n+\theta} \Delta \xi \Delta t \quad (4.1-31)$$

$$Termo(7) = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right) \right] r d\eta d\xi dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left[\left(C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_n - \left(C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_s \right] d\xi dt$$

$$Termo(7) = \left[\left(C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_n - \left(C_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_s \right]^{n+\theta} \Delta \xi \Delta t \quad (4.1-32)$$

$$Termo(8) = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \left(\frac{S^\phi}{J} \right) r d\xi d\eta dt = L \left[\frac{S^\phi}{J} \right]_P^{n+\theta} r_P \Delta \xi \Delta \eta \Delta t \quad (4.1-33)$$

onde L representa a aproximação numérica do termo fonte.

A seguir são definidos os seguintes coeficientes:

$$D_1 = Jr\Gamma^\phi \alpha^* \Delta \eta \quad (4.1-34)$$

$$D_2 = -Jr\Gamma^\phi \beta^* \Delta \eta \quad (4.1-35)$$

$$D_3 = Jr\Gamma^\phi \gamma^* \Delta \xi \quad (4.1-36)$$

$$D_4 = -Jr\Gamma^\phi \beta^* \Delta \xi \quad (4.1-37)$$

O resultado da integração de cada termo da Equação (4.1-17), juntamente com as Equações (4.1-34) a (4.1-37) são agrupados e divididos por Δt , fornecendo a Equação (4.1-38).

$$\begin{aligned} & \frac{(aM_P \phi_P)^{n+1} - (aM_P \phi_P)^n}{\Delta t} + \left(\dot{M}_e \phi_e \right)^{n+\theta} - \left(\dot{M}_w \phi_w \right)^{n+\theta} + \left(\dot{M}_n \phi_n \right)^{n+\theta} - \\ & - \left(\dot{M}_s \phi_s \right)^{n+\theta} = \left(D_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_e^{n+\theta} - \left(D_1 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_w^{n+\theta} + \left(D_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_e^{n+\theta} - \left(D_2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_e^{n+\theta} + \\ & + \left(D_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_n^{n+\theta} - \left(D_3 \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_s^{n+\theta} + \left(D_4 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_n^{n+\theta} - \left(D_4 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right)_s^{n+\theta} + L \left[\frac{S^\phi}{J} \right]_P^{n+\theta} r_P \Delta \xi \Delta \eta \end{aligned} \quad (4.1-38)$$

Analisando-se a equação (4.1-38), constata-se que são necessárias as avaliações de ϕ e de suas derivadas nas faces do volume de controle, para isto é necessário aplicar funções de interpolação. Neste trabalho será utilizada a função WUDS, proposta por Raithby e Torrance (1974), que é largamente utilizada na literatura.

Para a avaliação das variáveis nas faces do volume de controle, tem-se:

$$\phi_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)\phi_E \quad (4.1-39)$$

$$\phi_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha_w\right)\phi_W + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w\right)\phi_P \quad (4.1-40)$$

$$\phi_n = \left(\frac{1}{2} + \alpha_n\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_n\right)\phi_N \quad (4.1-41)$$

$$\phi_s = \left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right)\phi_S + \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right)\phi_P \quad (4.1-42)$$

Para as derivadas diretas, tem-se as Equações (4.1-43) a (4.1-46).

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial \xi}\right|_e = \beta_e \frac{(\phi_E - \phi_P)}{\Delta \xi} \quad (4.1-43)$$

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial \xi}\right|_w = \beta_w \frac{(\phi_P - \phi_W)}{\Delta \xi} \quad (4.1-44)$$

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial \eta}\right|_n = \beta_n \frac{(\phi_N - \phi_P)}{\Delta \eta} \quad (4.1-45)$$

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial \xi}\right|_s = \beta_s \frac{(\phi_P - \phi_S)}{\Delta \eta} \quad (4.1-46)$$

Para a determinação das derivadas cruzadas, é feita uma aproximação por diferenças centrais, onde:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_e = \frac{(\phi_N + \phi_{NE} - \phi_S - \phi_{SE})}{4\Delta\eta} \quad (4.1-47)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_w = \frac{(\phi_N + \phi_{NW} - \phi_S - \phi_{SW})}{4\Delta\eta} \quad (4.1-48)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_n = \frac{(\phi_E + \phi_{NE} - \phi_W - \phi_{NW})}{4\Delta\xi} \quad (4.1-49)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_s = \frac{(\phi_E + \phi_{SE} - \phi_W - \phi_{SW})}{4\Delta\xi} \quad (4.1-50)$$

Os coeficientes α e β são função do número de Peclet, que relaciona as parcelas de influência convectiva e difusiva, conforme as Equações (4.1-39) a (4.1-46). Raithby (1976) sugere as seguintes expressões para os coeficientes α e β :

$$\alpha = \frac{Pe^2}{10 + 2Pe^2} \quad (4.1-51)$$

$$\beta = \frac{1 + 0,005Pe^2}{1 + 0,05Pe^2} \quad (4.1-52)$$

Introduzindo as expressões de ϕ e suas derivadas, Equações (4.1-39) a (4.1-50) nas faces do volume de controle, na Equação (4.1-38), e evidenciando todos os termos multiplicados por ϕ , obtêm-se a Equação (4.1-53).

$$\frac{(aM_P\phi_P)^{n+1} - (aM_P\phi_P)^n}{\Delta t} + A_P\phi_P^{n+\theta} = A_e\phi_E^{n+\theta} + A_w\phi_W^{n+\theta} + A_n\phi_N^{n+\theta} + A_s\phi_S^{n+\theta} +$$
(4.1-53)

$$+ A_{ne}\phi_{NE}^{n+\theta} + A_{se}\phi_{SE}^{n+\theta} + A_{nw}\phi_{NW}^{n+\theta} + A_{sw}\phi_{SW}^{n+\theta} + L \left[\frac{rS^\phi}{J} \right]_P^{n+\theta} \Delta\xi\Delta\eta$$

onde:

$$A_e = -\dot{M}_e \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) + \frac{(D_1\beta)_e}{\Delta\xi} + \frac{D_{4n}}{4\Delta\xi} - \frac{D_{4s}}{4\Delta\xi}$$
(4.1-54)

$$A_w = \dot{M}_w \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) + \frac{(D_1\beta)_w}{\Delta\xi} - \frac{D_{4n}}{4\Delta\xi} + \frac{D_{4s}}{4\Delta\xi}$$
(4.1-55)

$$A_n = -\dot{M}_n \left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) + \frac{(D_3\beta)_n}{\Delta\eta} + \frac{D_{2e}}{4\Delta\eta} - \frac{D_{2w}}{4\Delta\eta}$$
(4.1-56)

$$A_s = \dot{M}_s \left(\frac{1}{2} + \alpha_s \right) + \frac{(D_3\beta)_s}{\Delta\eta} - \frac{D_{2e}}{4\Delta\eta} + \frac{D_{2w}}{4\Delta\eta}$$
(4.1-57)

$$A_{ne} = \frac{D_{2e}}{4\Delta\eta} + \frac{D_{4n}}{4\Delta\xi}$$
(4.1-58)

$$A_{se} = -\frac{D_{2e}}{4\Delta\eta} - \frac{D_{4s}}{4\Delta\xi}$$
(4.1-59)

$$A_{nw} = -\frac{D_{2w}}{4\Delta\eta} - \frac{D_{4n}}{4\Delta\xi}$$
(4.1-60)

$$A_{sw} = \frac{D_{2w}}{4\Delta\eta} + \frac{D_{4s}}{4\Delta\xi}$$
(4.1-61)

$$\begin{aligned}
A_P = & \dot{M}_e \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) - \dot{M}_w \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) + \dot{M}_n \left(\frac{1}{2} + \alpha_n \right) - \dot{M}_s \left(\frac{1}{2} - \alpha_s \right) + \\
& + \frac{(D_1\beta)_e}{\Delta\xi} + \frac{(D_1\beta)_w}{\Delta\xi} + \frac{(D_3\beta)_n}{\Delta\eta} + \frac{(D_3\beta)_s}{\Delta\eta}
\end{aligned}
\tag{4.1-62}$$

4.1.3 - Discretização das Condições de Contorno

Uma das formas de aplicar as condições de contorno é o uso de volumes fictícios (Maliska, 1995). É uma forma prática, atraente e de fácil aplicação, que usa volumes inteiros para todo o domínio computacional, respeitando, portanto, os princípios de conservação para todo o domínio. Este método será utilizado neste trabalho.

Face Leste

No primeiro momento é considerado fluxo do banho de tingimento no sentido de fora da bobina para dentro (até o seu suporte). Como foi visto nos capítulos anteriores, este fluxo pode ser alternado, nestes casos é necessário apenas trocar a condição de contorno da face leste pela face oeste e vice-versa.

A condição de contorno na face leste, para a concentração de corante na fase β e região σ é prescrita, pois esta face é alimentada pelo banho de tingimento contido no equipamento.

A forma geral para o cálculo do ponto fictício, ilustrado na Figura 4.4, é dada pela Equação (4.1-63).

$$\phi_P = A_w \phi_W + B_W \tag{4.1-63}$$

Para o caso de condição de contorno prescrita, tem-se que:

$$C_A^\omega|_w = \frac{\left(C_A^\omega|_W + C_A^\omega|_P \right)}{2} \quad (4.1-64)$$

obtendo-se a Equação (4.1-65).

$$C_A^\omega|_P = 2 C_A^\omega|_w - C_A^\omega|_W \quad (4.1-65)$$

Comparando-se a Equação (4.1-65) com a Equação (4.1-63), chega-se aos seguintes coeficientes:

$$A_w = -1 ; B_W = 2\phi_w \quad (4.1-66)$$

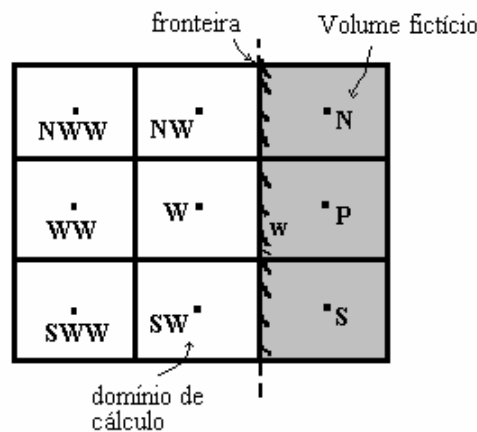


Figura 4.4 – Volumes de Controle referentes à face leste.

Face Oeste

As condições de contorno na face oeste para a concentração de corante na fase β e σ são de derivada nula, pois não há fluxo de corante pela região σ e para a fase β é considerada condição de saída. Portanto,

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} \right|_e = \left(J \alpha^{*1/2} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - J \alpha^{*-1/2} \beta^* \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_e = 0 \quad (4.1-67)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_e \cong \frac{(\phi_E - \phi_P)}{\Delta \xi} \quad (4.1-68)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_e \cong \frac{(\phi_{NE} - \phi_{SE})}{2\Delta \eta} \quad (4.1-69)$$

Substituindo-se as Equação (4.1-68) e (4.1-69) na Equação (4.1-67), obtêm-se a Equação (4.1-70).

$$\phi_P = \phi_E - \frac{\beta_e^* \Delta \xi}{2\alpha_e^* \Delta \eta} (\phi_{NE} - \phi_{SE}) \quad (4.1-70)$$

onde ϕ é igual a $C_{A\beta}^\omega$ e $C_{A\sigma}^\omega$.

Face Sul

A condição de contorno na face sul é de derivada nula, pois as extremidades das bobinas são isoladas não havendo fluxo de corrente nesta fronteira quer para a fase β ou região σ .

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} \right|_n = 0 \quad (4.1-71)$$

Para os volumes fictícios da fronteira sul, pode-se escrever que:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} \right|_n = \left(-J \beta^* \gamma^{*-1/2} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + J \gamma^{*1/2} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_n = 0 \quad (4.1-72)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right|_n \cong \frac{\phi_{NE} - \phi_{NW}}{2\Delta\xi} \quad (4.1-73)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right|_n \cong \frac{(\phi_N - \phi_P)}{\Delta\eta} \quad (4.1-74)$$

Portanto,

$$\phi_P = \phi_N - \frac{\beta_n^* \Delta\eta}{2\gamma_n^* \Delta\xi} (\phi_{NE} - \phi_{NW}) \quad (4.1-75)$$

onde ϕ é igual a $C_{A\beta}^\omega$ e $C_{A\sigma}^\omega$.

Face Norte

A condição de contorno na face norte é a mesma da face sul, alterando apenas os pontos envolvidos para o cálculo dos pontos fictícios. Desta forma, obtêm-se a Equação (4.1-76),

$$\phi_P = \phi_S + \frac{\beta_s^* \Delta\eta}{2\gamma_s^* \Delta\xi} (\phi_{SE} - \phi_{SW}) \quad (4.1-76)$$

onde ϕ é igual a $C_{A\beta}^\omega$ e $C_{A\sigma}^\omega$.

4.2 – Solução das Equações do Problema de Fechamento da Micro-escala

Nesta seção são apresentados os procedimentos numéricos para a solução das Equações (3.1-83) a (3.1-85), juntamente com a Equação (3.1-96), que formam o problema de fechamento do processo de tingimento de fios em bobinas na micro-escala e permitem calcular teoricamente a difusividade efetiva do corante dentro do fio.

O algoritmo computacional desenvolvido pelos presentes autores para a solução do problema de fechamento da micro-escala é similar ao desenvolvido para a solução das equações governantes do processo de tingimento de fios em bobinas. Utilizou-se o sistema de coordenadas generalizadas, volumes fictícios para aplicação da condição de contorno, função de interpolação WUDS, formulação dependente do tempo e implícita, arranjo co-localizado das variáveis e a solução dos sistemas de equações lineares feita pelo método MSI “Modified Strongly Implicit Procedure”.

As Equações (3.1-83) a (3.1-85) escritas no sistema de coordenadas cilíndrico são apresentadas abaixo:

$$\frac{\mathcal{D}_\gamma}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \mathbf{b}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \mathbf{b}}{\partial \theta^2} \right] + \Psi k_h \mathbf{b} = 0 \quad (4.2-1)$$

$$\text{C.C.1} \quad \frac{\partial \mathbf{b}}{\partial r} = -1, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma k} \quad (4.2-2)$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.2-3)$$

A Equação (4.1-1) que é escrita no sistema de coordenadas cilíndrico, pode ser adaptada à equação do problema de fechamento da micro-escala, Equação (4.2-1). Para isso, os parâmetros ϕ , Γ^ϕ , a , b e S^ϕ são atribuídos conforme apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Definição das variáveis ϕ , Γ^ϕ , a , b e S^ϕ , para solução do problema de fechamento da micro-escala.

Equação	ϕ	Γ^ϕ	a	b	S^ϕ
Fechamento da micro-escala	b	\mathcal{D}_γ	0	0	$\Psi k_h b$

As Equações (4.2-1) a (4.2-3) devem ser resolvidas na fase γ . A geometria da fase γ escolhida para se resolver o problema de fechamento deve se adaptar o máximo possível à região porosa em estudo. Neste trabalho é apresentada a solução do problema de fechamento para dois tipos de arranjos de poros espaçados periodicamente, o primeiro é um arranjo bidimensional de cilindros e o segundo um arranjo bidimensional de quadrados, similar a Figura 4.5.

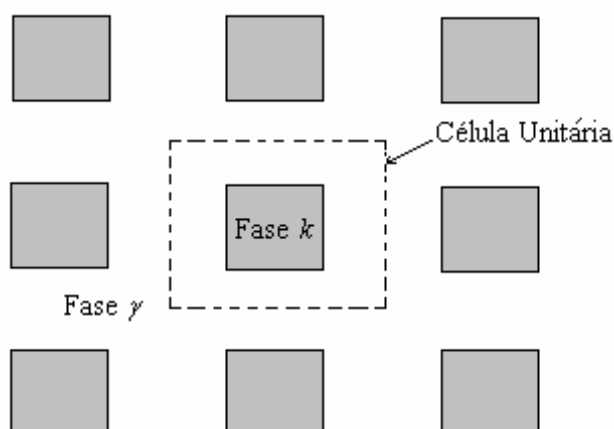


Figura 4.5 - Arranjo de poros bidimensional de quadrados.

Para a solução das Equações (4.2-1) a (4.2-3) é aplicado o Método de Volumes Finitos, onde o domínio computacional é a célula unitária. Em virtude dos tipos de arranjos dos poros escolhidos, o campo de b pode ser calculado apenas na direção x , pois nestes casos o tensor difusividade efetiva, $Deff|_{\gamma k}$, é isotrópico, ou seja, tem o mesmo valor na direção x e y .

A Figura 4.6 mostra uma célula unitária de um arranjo bidimensional de cilindros. Em virtude deste problema ser simétrico, faz-se o domínio computacional $1/4$ da célula unitária, sendo que as condições de contorno aplicadas para a solução das equações do problema de fechamento são: para a face sul e norte condição de periodicidade, face leste e oeste condição de b_x prescrito e igual a zero e na interface $\gamma - k$ a condição dada pela Equação (4.1-84), conforme aplicado por Ochoa *et al.* (1994). Na verdade deve-se aplicar a condição de periodicidade também nas faces leste e oeste, segundo a Equação (4.2-3), mas este procedimento torna impossível a obtenção de uma única solução, pois teríamos condições de contorno fracas em todas as faces do problema.

Visando obter uma solução numérica do problema de fechamento ainda mais próxima da proposta pelas Equações (4.2-1) a (4.2-3), propõe-se também neste trabalho aplicar a condição de b_x prescrito e igual a zero apenas na face oeste, sendo a condição de periodicidade aplicada nos contornos sul, norte e leste do domínio computacional. Este artifício matemático torna a solução numérica do problema de fechamento mais robusta, atendendo quase que totalmente as condições dadas pelas Equações (3.1-81) e (3.1-85).

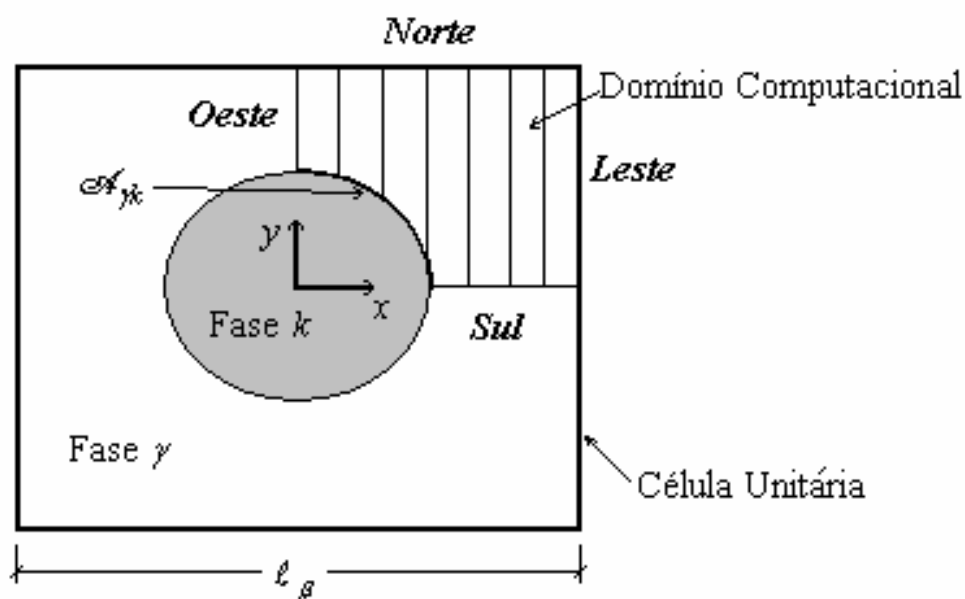


Figura 4.6 – Célula unitária de um arranjo bidimensional cilíndrico.

4.3 – Solução das Equações do Problema de Fechamento da Escala Intermediária

A solução dos problemas de fechamento desenvolvidos na modelagem matemática da escala intermediária nos permitem obter os tensores difusividade efetiva na fase β e região σ , bem como o tensor dispersão hidrodinâmica. Estes dois problemas de fechamento possuem equações de características diferentes. Desta forma, necessitam de metodologias numéricas diferentes para solução de suas equações. Para a fase β é necessário aplicar a técnica da fluidodinâmica computacional, uma vez que as equações deste problema requerem o perfil de velocidade dentro do meio poroso, já para a região σ aplica-se uma metodologia numérica similar a utilizada na solução do problema de fechamento da micro-escala.

A seguir são apresentadas as metodologias numéricas utilizadas, para solução dos problemas de fechamento da escala intermediária.

4.3.1 – Equações do Problema de Fechamento para a região σ

Analisando-se o conjunto de equações que formam o problema de fechamento da região σ , Equações (3.2-66) a (3.2-69) em conjunto com a Equação (3.2-87), verifica-se sua similaridade com as equações do problema de fechamento da micro-escala. Portanto, utiliza-se a mesma metodologia numérica aplicada para solução do problema de fechamento da micro-escala, sendo o termo $\varepsilon_\sigma^{-1} \mathbf{u}_\sigma$ da Equação (3.2-66) desprezado.

As equações do problema de fechamento da região σ , escritas no sistema de coordenadas cilíndricas são apresentadas abaixo:

$$\frac{\mathcal{D}_\sigma}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \mathbf{b}_\sigma}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \mathbf{b}_\sigma}{\partial \theta^2} \right] - \Psi(a_v|_{\gamma\kappa} k + \varepsilon_\gamma k_h) \mathbf{b}_\sigma - \Omega a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq} \frac{\partial \mathbf{b}_\sigma}{\partial t} = 0 \quad (4.3-1)$$

$$\text{C.C.1} \quad \frac{\partial \mathbf{b}_\sigma}{\partial r} = -1, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma k} \quad (4.3-2)$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.3-3)$$

A Equação (4.3-1) pode ser escrita na forma da Equação (4.1-1), onde os parâmetros ϕ , Γ^ϕ , a , b e S^ϕ tornam-se as variáveis apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Definição das variáveis ϕ , Γ^ϕ , a , b e S^ϕ , para solução do problema de fechamento da região σ .

Equação	ϕ	Γ^ϕ	a	b	S^ϕ
Fechamento da região σ	\mathbf{b}_σ	\mathcal{D}_σ	0	0	$-\Psi(a_v _{\gamma_K} k + \varepsilon_\gamma k_h) \mathbf{b}_\sigma - \Omega a_v _{\gamma_K} K_{eq} \frac{\partial \mathbf{b}_\sigma}{\partial t}$

A região σ é formada por um empacotamento de fios cilíndricos. Desta forma, o problema de fechamento é resolvido para um arranjo de poros cilíndricos, conforme apresentado na Figura 4.7.

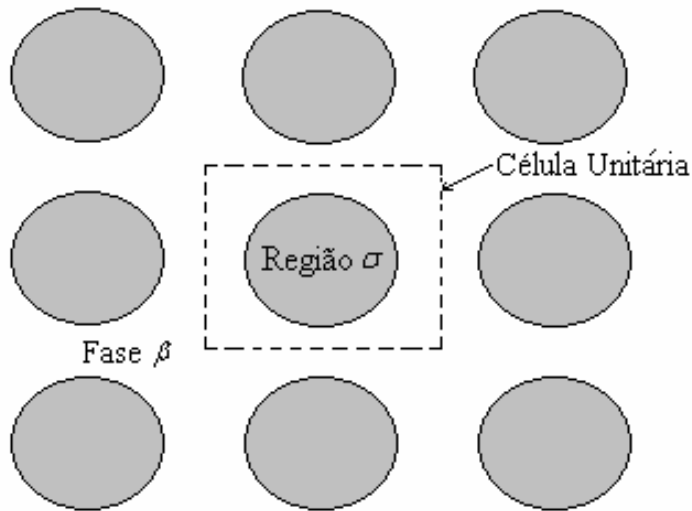


Figura 4.7 - Arranjo de poros bidimensional de cilindros.

As condições de contorno utilizadas são as mesmas aplicadas no problema de fechamento da micro-escala. Porém, o domínio computacional é referente a região σ , ou seja, a região interna da célula unitária.

4.3.2 – Equações do Problema de Fechamento para a fase β

O problema de fechamento da fase β é resolvido para dois sistemas de poros periodicamente espaçados. Os arranjos de poros foram escolhidos de forma a se adaptar ao empacotamento de fio existente em uma bobina.

A Figura 4.8 e 4.9 ilustram os dois arranjos de poros utilizados na solução do problema de fechamento da fase β . A Figura 4.8 é similar aos arranjos estudados nas soluções dos outros problemas de fechamento apresentados neste trabalho, porém com a célula unitária diferente. Já a Figura 4.9 representa uma distribuição diferente do empacotamento do fio, sendo esta última, a que mais se aproxima ao arranjo de poros existente em uma bobina de fio. O problema de fechamento neste novo arranjo é resolvido para duas relações de raio, a primeira onde $R_1/R_2 = 1$ e a segunda para $R_1/R_2 = 2$, onde R_1 e R_2 são ilustrados na figura 4.9.

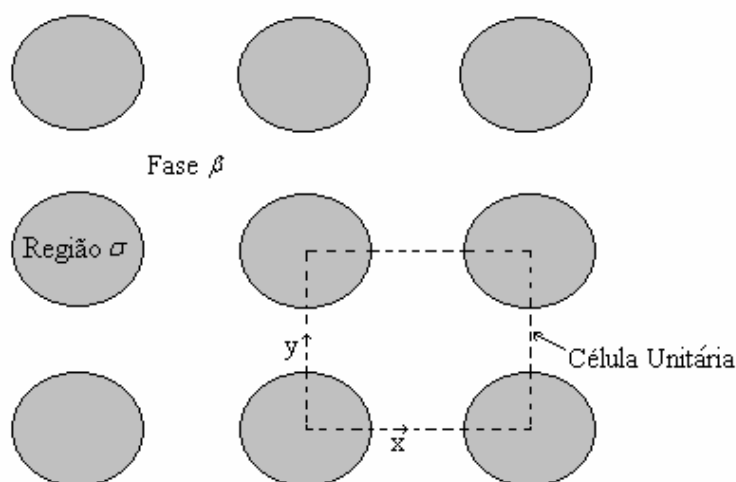


Figura 4.8 - Arranjo de poros bidimensional de cilindros em linha, para a solução do problema de fechamento na fase β .

As células unitárias demarcadas nas Figuras 4.8 e 4.9 são diferentes das células estudadas nos problemas de fechamento da micro-escala e da região σ . Estas novas células unitárias são delimitadas visando abranger uma região onde o perfil de velocidade calculado seja periodicamente propagado em todas as outras células unitárias.

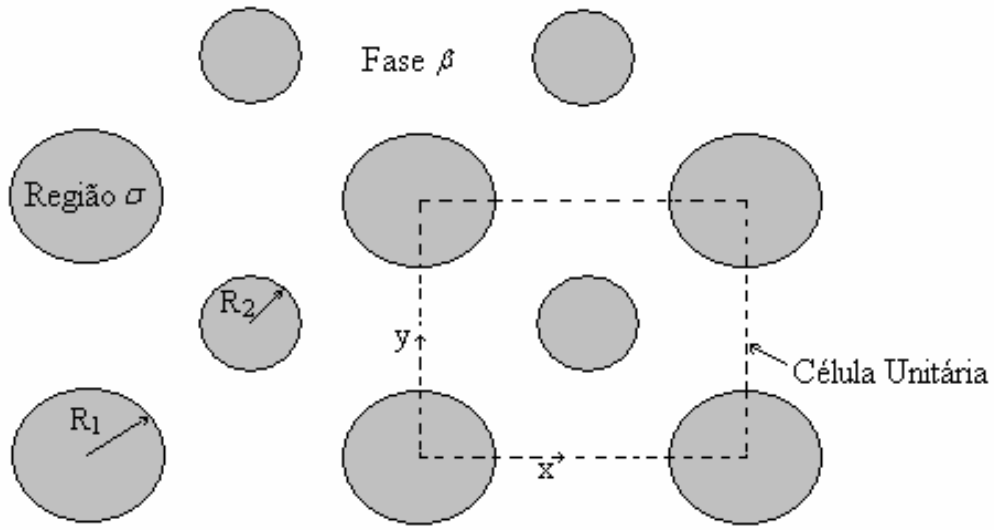


Figura 4.9 - Arranjo de poros bidimensional de cilindros em bloco, para a solução do problema de fechamento da fase β .

As equações do problema de fechamento da escala intermediária, desenvolvidas para a fase β são representadas pelas Equações (3.2-62) a (3.2-65) em conjunto com as Equações (3.2-83) a (3.2-84). Os tensores difusividade efetiva calculados pelos outros problemas de fechamento foram considerados isotrópicos. Porém, para o cálculo da dispersão hidrodinâmica não é possível considerar a isotropia, pois o campo de velocidade, bem como o desvio espacial da velocidade são diferentes nas direções x e y . Desta forma, a Equação (3.2-62) é escrita no sistema de coordenadas cartesianas e é representada conforme Equações (4.3-4) e (4.3-5) nas direções x e y , respectivamente. O termo $\varepsilon_{\beta}^{-1} \mathbf{u}_{\beta}$ da Equação (3.2-62) é considerado desprezível e é eliminado da equação do problema de fechamento.

Direção x

$$\frac{\partial(\mathbf{v}_{\beta x} \mathbf{b}_{\beta x})}{\partial x} = \mathcal{D}_{\beta} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{b}_{\beta x}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{b}_{\beta x}}{\partial y^2} \right) - \Psi k_h \mathbf{b}_{\beta x} - \tilde{\mathbf{v}}_{\beta x} \quad (4.3-4)$$

Direção y

$$\frac{\partial(\mathbf{v}_{\beta y} \mathbf{b}_{\beta y})}{\partial y} = \mathcal{D}_{\beta} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{b}_{\beta y}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{b}_{\beta y}}{\partial y^2} \right) - \Psi k_h \mathbf{b}_{\beta y} - \tilde{\mathbf{v}}_{\beta y} \quad (4.3-5)$$

Como se pode observar através da análise das Equações (4.3-4) e (4.3-5) é necessário resolver primeiramente o problema fluidodinâmico no poro e assim obter os perfis de velocidade na célula unitária, para então resolver as Equações (4.3-4) e (4.3-5).

4.4 - Escoamento em Meio Poroso Espacialmente Periódico

Para predição do escoamento do banho de tingimento através do meio poroso formado pelo empacotamento de fio, conforme apresentados nas Figuras (4.8) e (4.9), é aplicada à técnica da fluidodinâmica computacional. Esta técnica consiste em resolver as equações de conservação da quantidade de movimento nas diferentes direções do escoamento em conjunto com a equação de conservação da massa, através de uma metodologia computacional.

As principais hipóteses adotadas para o desenvolvimento do modelo matemático necessário para prever o escoamento do banho de tingimento dentro da bobina são descritas abaixo:

- **Hipótese do Contínuo** – Admite-se o comportamento contínuo da fase fluida;
- **Escoamento Laminar** – Considera-se um escoamento em regime laminar, onde o tensor viscosidade é considerado isotrópico;
- **Fluido Incompressível** – Como o banho de tingimento é um meio líquido, admite-se que a massa específica deste banho é constante;
- **Escoamento Bidimensional** – Visando simplificar o modelo matemático considera-se escoamento bidimensional.

A seguir são apresentadas as equações de conservação da massa e da quantidade de movimento com as hipóteses referidas acima, ambas em coordenadas cartesianas.

Equação da Conservação da Massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_{\beta x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_{\beta y}) = 0 \quad (4.3-6)$$

Equação da Conservação da Quantidade de Movimento

Direção x

$$\frac{\partial(\rho v_{\beta x})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_{\beta x} v_{\beta x})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_{\beta y} v_{\beta x})}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v_{\beta x}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v_{\beta x}}{\partial y} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} \quad (4.3-7)$$

Direção y

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho v_{\beta y})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_{\beta x} v_{\beta y})}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_{\beta y} v_{\beta y})}{\partial y} &= \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v_{\beta y}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v_{\beta y}}{\partial y} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} - \rho g_y \end{aligned} \quad (4.3-8)$$

As Equações (4.3-6) a (4.3-8) podem ser escritas da forma geral apresentada pela Equação (4.3-9), sendo os parâmetros ϕ , Γ^ϕ e S^ϕ do modelo geral apresentados na Tabela 4.5.

$$\frac{\partial(\rho \phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_{\beta x} \phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_{\beta y} \phi)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + S^\phi \quad (4.3-9)$$

Tabela 4.5 – Definição das variáveis ϕ , Γ^ϕ e S^ϕ , para solução do escoamento na fase β .

Equação de Conservação	ϕ	Γ^ϕ	S^ϕ
Massa	1	0	0
Quantidade de Movimento na direção x	$v_{\beta x}$	μ	$-\frac{\partial P}{\partial x}$
Quantidade de Movimento na direção y	$v_{\beta y}$	μ	$-\frac{\partial P}{\partial y} - \rho g_y$

Condições de Contorno

As condições de contorno para o cálculo do perfil de velocidade do banho de tingimento dentro do meio poroso formado pelo fio são apresentadas abaixo, sendo o domínio de cálculo ilustrado na Figura 4.10.

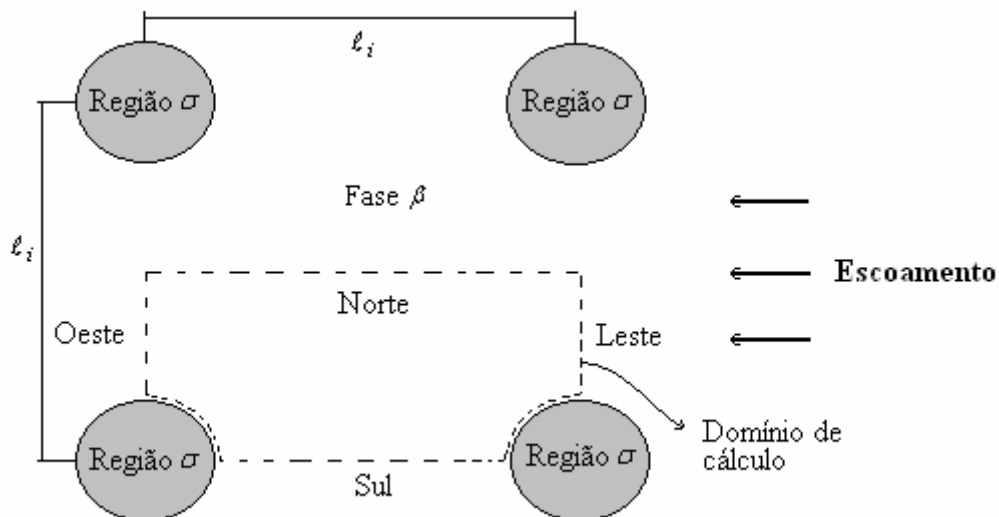


Figura 4.10 – Domínio de cálculo do arranjo de poros bidimensional de cilindros em linha.

O escoamento ilustrado pela Figura (4.10) pode ser considerado simétrico axialmente. Desta forma, pode-se fazer o domínio de cálculo a metade da célula unitária, conforme região tracejada na figura acima. As condições de contorno deste

problema são as seguintes: para a face leste do arranjo tem-se condição de entrada de massa com velocidade conhecida, na face oeste condição de saída de massa. Nas faces norte e sul tem-se condição de simetria e na interface $\beta - \sigma$ aplica-se a condição de não deslizamento.

4.4.1 - Metodologia Computacional Utilizada para Solução do Escoamento em Meio Poroso

Nesta etapa são apresentadas as principais características dos esquemas numéricos usados na implementação do algoritmo computacional desenvolvido neste trabalho, para predição do escoamento dentro do meio poroso. Neste algoritmo computacional é aplicado novamente o Método de Volumes Finitos, sendo os esquemas numéricos citados a seguir:

- i. Sistema de coordenadas generalizadas**
- ii. Volumes fictícios**
- iii. Função de Interpolação WUDS**
- iv. Arranjo co-localizado de variáveis**
- v. Solução dos sistemas de equações lineares pelo método MSI**
- vi. Formulação dependente do tempo e implícita**

O tempo é mantido nas equações com o objetivo de avançar a solução iterativa do problema, mesmo neste caso, que se está interessado na solução no regime permanente, Maliska (1995).
- vii. Formulação compressível e incompressível**

Visando a elaboração de um programa computacional bastante geral, foi utilizada uma formulação que resolve tanto problemas com fluidos compressíveis, onde a massa específica varia ponto a ponto, dependendo da pressão, como com

fluidos incompressíveis, onde a massa específica mantém-se constante em todo o domínio.

viii. Método de acoplamento pressão-velocidade SIMPLEC (SIMPLE Consistente)

Para problemas de escoamento de fluidos onde a massa específica varia pouco com a pressão ou é apenas função da temperatura, uma equação de estado não poderá ser usada para a determinação da pressão. Portanto, é necessário obter outra equação que relacione a pressão com as componentes do vetor velocidade, fazendo-se assim o acoplamento pressão-velocidade. O SIMPLE ("Semi Implicit Linked Equations") foi um dos primeiros métodos que surgiram, para tratar este acoplamento. Derivados do SIMPLE, surgiram outros métodos, sendo um deles o SIMPLEC (Van Doormaal e Raithby (1984)), que será o método usado neste trabalho.

A forma como estes esquemas numéricos são desenvolvidos, bem como são realizadas suas implementações no algoritmo computacional são detalhadas em Souza (2000).

Após obter o campo de velocidade no meio poroso, através da técnica da fluidodinâmica computacional, faz-se necessário resolver as equações do problema de fechamento na fase β . Para isto, é indispensável calcular os desvios espaciais da velocidade, $\tilde{v}_{\beta x}$ e $\tilde{v}_{\beta y}$. Estes desvios são calculados pela Equação (3.2-21), onde as velocidades médias intrínsecas do fluido, $\langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle_x^{\beta}$ e $\langle \mathbf{v}_{\beta} \rangle_y^{\beta}$, são as médias intrínsecas dos vetores velocidade em todo o domínio de cálculo nas direções x e y , respectivamente.

As Equações (4.3-4) e (4.3-5) do problema de fechamento da fase β são escritas da forma geral representada pela Equação (4.3-9), onde os parâmetros ϕ , Γ^{ϕ} , S^{ϕ} e ρ do modelo geral são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Definição das variáveis ϕ , Γ^ϕ , S^ϕ e ρ , para solução do problema de fechamento da fase β .

Equação do Problema de fechamento na fase β	ρ	ϕ	Γ^ϕ	S^ϕ
Direção x	1	$\mathbf{b}_{\beta x}$	\mathcal{D}_β	$-\Psi k_h \mathbf{b}_{\beta x} - \tilde{\mathbf{v}}_{\beta x}$
Direção y	1	$\mathbf{b}_{\beta y}$	\mathcal{D}_β	$-\Psi k_h \mathbf{b}_{\beta y} - \tilde{\mathbf{v}}_{\beta y}$

As Equações (4.3-4) e (4.3-5) são resolvidas pela mesma metodologia numérica empregada para solução do problema de fechamento na micro-escala, com algumas adaptações para incluir os termos convectivos nos cálculos.

As condições de contorno obtidas no desenvolvimento do problema de fechamento da fase β são dadas pelas Equações (3.2-63) e (3.2-64). Porém, como já foi comentado na seção anterior, não é possível empregar a condição de periodicidade em todas as faces do problema, pois estas são todas condições fracas, e portanto, nos fornecem infinitas soluções.

Para resolver este problema utilizou-se um artifício matemático descrito por Plumb e Whitaker (1988b), que consiste em adicionar uma nova condição para completar o conjunto de equações a ser resolvido.

A nova condição é obtida a partir do desenvolvimento do problema de fechamento da fase β , onde é provado que a média do desvio espacial da concentração na fase β , $\langle \tilde{C}_{A\beta} \rangle$ é igual a zero, conforme ilustra a Figura (3.4). Como a definição do desvio espacial da concentração, $\tilde{C}_{A\beta}$, é representada pela Equação (3.2-60), pode-se escrever a Equação (4.3-10).

$$\langle \mathbf{b}_{\beta x} \rangle = \langle \mathbf{b}_{\beta y} \rangle = 0 \quad (4.3-10)$$

Visando obter um conjunto de condições de contorno consistente, aplica-se a condição dada pela Equação (4.3-10) em conjunto com a Equação (4.3-11), que é a

condição de \mathbf{b}_β prescrito e igual a zero, na face norte do domínio de cálculo ilustrado na Figura (4.10). Nas outras faces aplica-se as condições dadas pelas Equações (3.2-63) e (3.2-64).

$$\mathbf{b}_{\beta x} = \mathbf{b}_{\beta y} = 0 \quad y = \ell_i / 2 \quad (4.3-11)$$

Para aplicar a condição dada pela Equação (4.3-10) subtrai-se dos valores pontuais obtidos de $\mathbf{b}_{\beta x}$ e $\mathbf{b}_{\beta y}$ as médias intrínsecas destas variáveis. Este processo é repetido até se atingir a convergência da solução e pode ser expresso pela Equação (4.3-12) para uma variável genérica ϕ .

$$\phi^{n+1} = \phi^n - \langle \phi^n \rangle \quad (4.3-12)$$

Este artifício matemático garante a aplicação da condição representada pela Equação (4.3-10).

Em posse dos campos de \mathbf{b}_β obtidos pelo processo descrito acima, pode-se calcular o tensor difusividade efetiva na fase β e o tensor dispersão hidrodinâmica nas direções x e y pelas Equações (3.2-83) e (3.2-84), respectivamente.

4.5 – Geração de Malhas Computacionais

Para a obtenção de resultados confiáveis, quando utiliza-se o método de solução numérica, é necessário refinar a malha, ou seja, diminuir o tamanho de cada volume elementar. Quanto mais refinada for a malha, mais tempo e memória de computação são gastos, inviabilizando em alguns casos a execução do programa computacional.

No sistema de coordenadas generalizadas, pode-se concentrar a malha em regiões importantes e dispersá-la em regiões menos importantes, tornando o programa mais veloz e eficiente, sem a necessidade de adaptações no corpo do programa computacional (Souza e Ulson de Souza (1999)).

Existem muitos métodos para geração de malhas disponíveis na literatura. O método mais simples, porém mais trabalhoso, é o manual, que consiste em informar todos os pontos de interseção (x, y) da malha. Portanto, para a construção de uma malha 60 x 60 seria necessário informar 3721 pontos, o que torna o processo inviável.

Os métodos de geração de malha mais usados são os automáticos, que são classificados em algébricos e diferenciais. Os algébricos empregam diferentes tipos de interpolação e são bastante versáteis e rápidos. Já os diferenciais, assim chamados por empregarem sistemas de equações diferenciais, são mais gerais. Neste trabalho apresenta-se o método que utiliza equações diferenciais elípticas, visto que este método proporciona soluções harmônicas, facilitando a convergência da solução numérica.

Método Diferencial Elíptico

O método diferencial elíptico (Maliska, 1995) dá origem a coordenadas que apresentam o maior grau possível de uniformidade da malha. Em superfícies convexas, a tendência é concentrar as linhas coordenadas, ocorrendo o inverso nas superfícies côncavas. Portanto, se for necessário concentrar as linhas coordenadas junto às superfícies côncavas ou distanciar as mesmas das regiões convexas, deve-se incluir termos fontes para permitir a concentração de linhas onde requerido, ficando a equação diferencial elíptica da seguinte forma:

$$\nabla^2 \xi = P(\xi, \eta) \quad (4.4-1)$$

$$\nabla^2 \eta = Q(\xi, \eta) \quad (4.4-2)$$

onde

$$P(\xi, \eta) = - \sum_{j=1}^N a_j^{\xi} \text{sign}(\xi - \xi_j) e^{-c_j^{\xi} |\xi - \xi_j|} - \sum_{i=1}^M b_i^{\xi} \text{sign}(\xi - \xi_i) e^{-d_i^{\xi} \left\{ (\xi - \xi_i)^2 + (\eta - \eta_i)^2 \right\}^{1/2}} \quad (4.4-3)$$

$$Q(\xi, \eta) = - \sum_{j=1}^N a_j^{\eta} \text{sign}(\eta - \eta_j) e^{-c_j^{\eta} |\eta - \eta_j|} - \sum_{i=1}^M b_i^{\eta} \text{sign}(\eta - \eta_i) e^{-d_i^{\eta} \left\{ (\xi - \xi_i)^2 + (\eta - \eta_i)^2 \right\}^{1/2}} \quad (4.4-4)$$

sendo ξ_j e η_j as linhas para as quais todas as outras linhas ξ e η serão atraídas, respectivamente, e (ξ_i, η_i) são os pontos para os quais as linhas ξ e η serão atraídas.

4.5.1 – Malha para Solução das Equações do Processo de Tingimento

O modelo matemático completo, desenvolvido para simular o processo de tingimento de fios em bobinas, conforme apresentado no capítulo de modelagem matemática, tem como domínio de cálculo em sua última escala a bobina de fio, que é considerada bidimensional. Portanto, a malha computacional gerada nesta seção deve se adaptar a bobina de fio que se deseja simular o tingimento.

As bobinas de fio são montadas de forma a atenderem a exigência do equipamento de tingimento existente em cada indústria. Desta forma, existem bobinas de diferentes tamanhos e formas. Neste trabalho são simulados tingimento com dois tipos de bobinas, a primeira cilíndrica, conforme Figura 4.11, onde d_1 é o diâmetro externo e d_2 o diâmetro interno e H a altura da bobina.

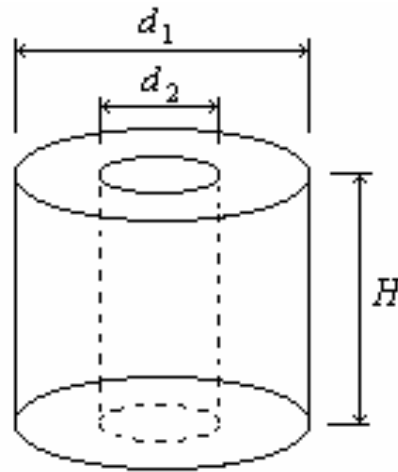


Figura 4.11 – Bobina cilíndrica

A segunda bobina tem o formato cônico e é ilustrada na Figura 4.12, onde d'_1 e d'_2 são o diâmetro superior interno e externo, d'_3 e d'_4 o diâmetro inferior interno e externo, respectivamente e H' a altura da bobina cônica.

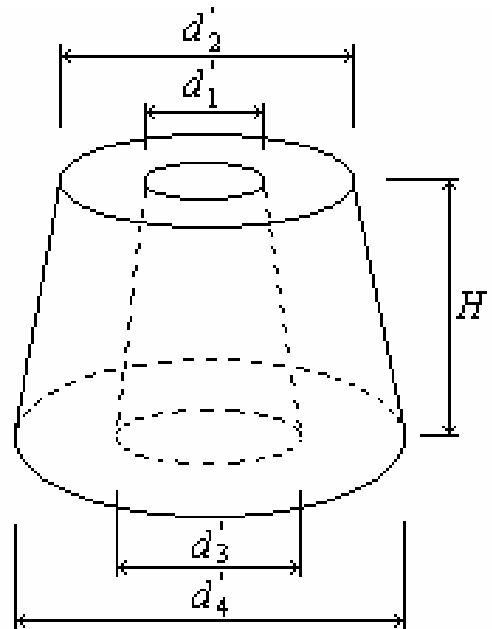


Figura 4.12 – Bobina cônica

A malha gerada para a bobina cilíndrica é totalmente ortogonal, não sendo necessário aplicar o método diferencial elíptico para sua geração. Já para a bobina

cônica utiliza-se o método diferencial elíptico, obtendo-se uma malha similar a ilustrada na Figura 4.13.

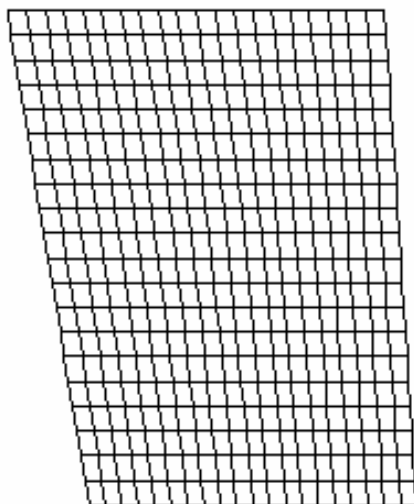


Figura 4.13 – Malha computacional da bobina cônica

4.5.2 – Malha para Solução das Equações do Problema de Fechamento da Micro-escala

Nesta seção são apresentadas as malhas computacionais geradas pelo método diferencial elíptico para solução do problema de fechamento da micro-escala.

A Figura 4.14 apresenta uma malha computacional que se adapta a uma célula unitária de um arranjo bidimensional de cilindros, conforme Figura 4.6. Esta célula unitária tem uma porosidade, ε_γ , igual a 0,60, e possui 10 x 10 volumes, sendo apenas ilustrativa, uma vez que a malha resolvida pelo código computacional é de 40 x 40 pontos.

Como pode-se observar através da Figura 4.14 o domínio físico do problema em estudo se adapta ao domínio computacional, o que facilita e aumenta a precisão da aplicação das condições de contorno. Observa-se também que a malha computacional é mais refinada na região próxima a interface $\gamma-k$, que é justamente a região onde os valores da variável em estudo são mais importantes.

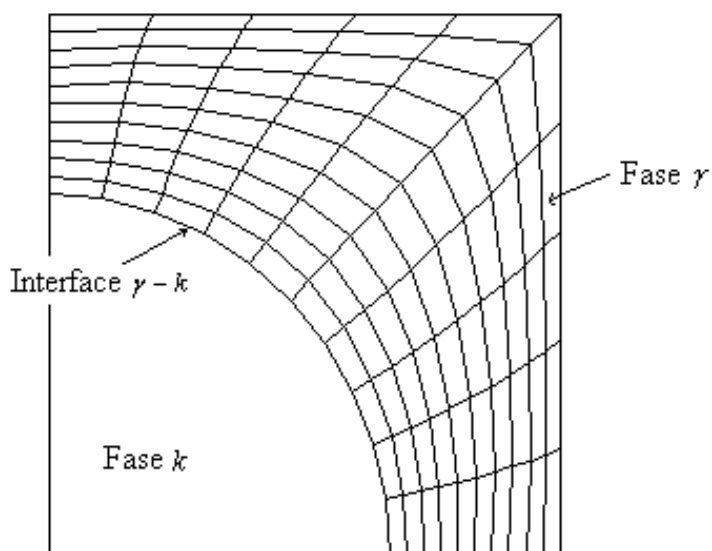


Figura 4.14 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo cilíndrico, com ε_γ igual a 0,60.

A Figura 4.15 apresenta uma malha computacional para uma célula unitária de um arranjo bidimensional de cilindros com porosidade, ε_γ , igual a 0,35. A geração de malhas com diferentes porosidades é necessária para a comparação dos resultados numéricos da difusividade efetiva com resultados experimentais para variadas porosidades, visando validar o modelo em diferentes faixas de porosidades.

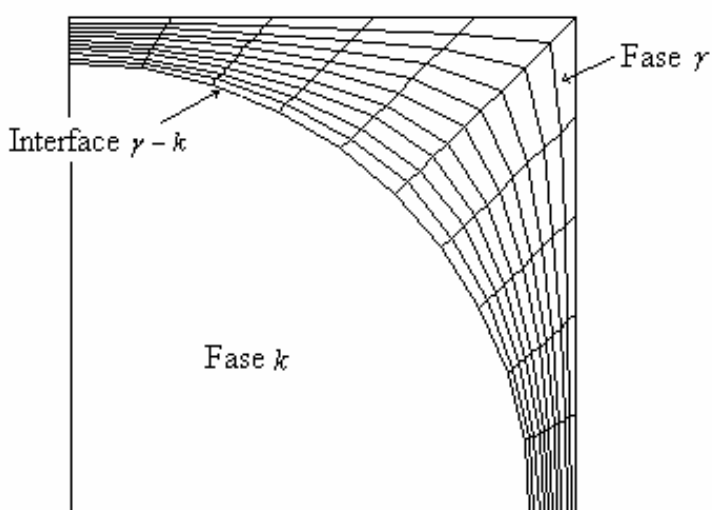


Figura 4.15 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo cilíndrico, com ε_γ igual a 0,35.

A Figura 4.16 ilustra uma malha para um arranjo de cilindros com porosidade igual a 0,60. Esta malha possui uma configuração diferente das malhas anteriores e também foi utilizada nas simulações numéricas para o cálculo das difusividades efetivas. Esta malha numérica permite resolver o problema de fechamento com as condições de periodicidade nas faces sul, norte e leste, sendo a condição de b_x prescrito e igual a zero apenas na face oeste, conforme artifício matemático discutido na seção 4.2. Com as malhas apresentadas pelas Figuras 4.14 e 4.15 não foram obtidos bons resultados quando aplica-se estas condições de contorno. Porém, para o conjunto de condições de contorno utilizados por Ochoa *et al.* (1994) estas malhas mostraram-se mais eficientes, tornando o algoritmo computacional mais estável.

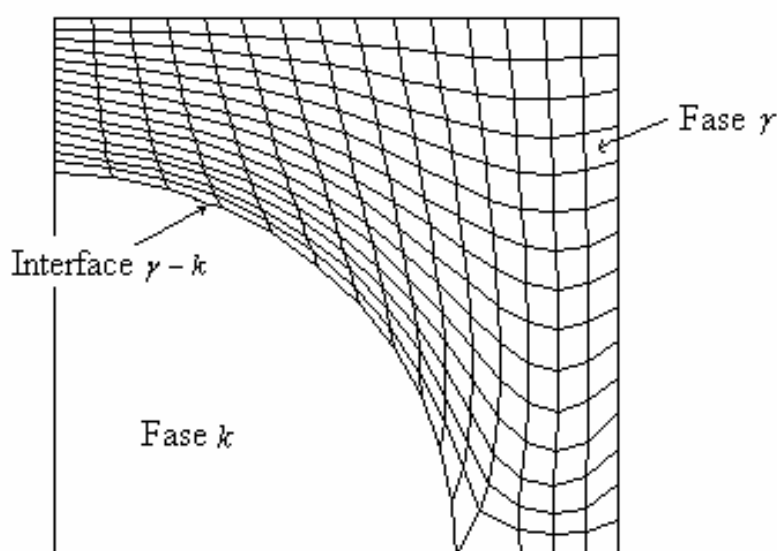


Figura 4.16 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo cilíndrico, com ε_γ igual a 0,60.

A malha ilustrada na Figura 4.17 é utilizada para resolver o problema de fechamento na micro-escala, considerando um arranjo bidimensional de quadrados com uma porosidade igual a 0,60.

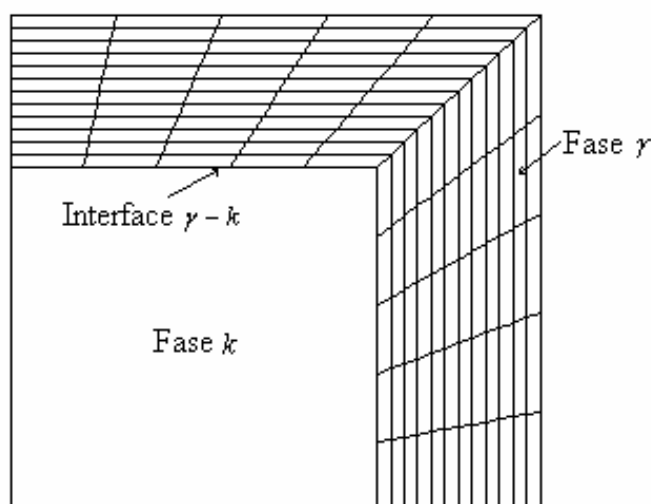


Figura 4.17 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo de quadrados, com ε_γ igual a 0,60.

4.5.3 – Malha para Solução das Equações do Problema de Fechamento da Escala Intermediária

O problema de fechamento da escala intermediária, descrito para a região σ , é resolvido de forma similar ao problema de fechamento da micro-escala, tendo inclusive os mesmos tipos de arranjos de poros e células unitárias. Porém, a região σ é a região formada pela fase sólida (fio), e portanto, o domínio computacional é a região interior da célula unitária.

A Figura 4.18 mostra uma malha gerada para solução do problema de fechamento da região σ , com o arranjo ilustrado na Figura 4.7. O domínio de cálculo deste problema tem um complicador para a geração da malha, pois na região próxima ao centro do cilindro os volumes de controle teriam um formato triangular. Como estamos aplicando o Método de Volumes Finitos para solução destas equações, uma solução confiável não pode ser obtida com volumes de controle contendo três faces. Para evitar este problema, a malha é gerada a partir de um raio, r' , que é 100 vezes menor que o raio externo do cilindro. Com este artifício matemático, evita-se a obtenção de volumes de controle com três faces. A área desprezada pelo novo domínio

de cálculo corresponde a 0,01 % da área total do cilindro, o que certamente não deve influenciar no resultado final, pois além de ser uma região muito pequena comparada ao restante do domínio, os valores de b_σ utilizados para o cálculo da difusividade efetiva na região σ , estão localizados na interface $\beta-\sigma$, ou seja, bem longe do centro do cilindro.

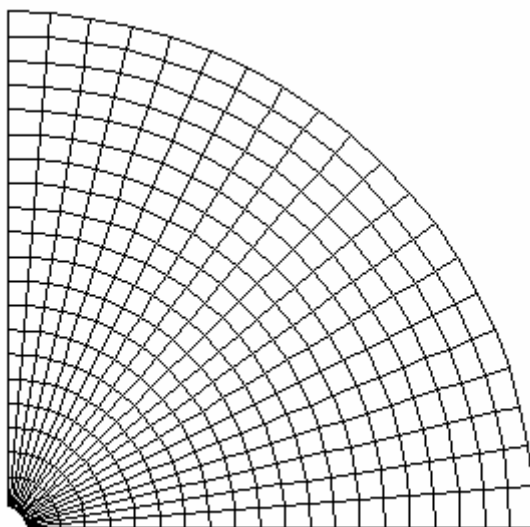


Figura 4.18 – Malha computacional para solução do problema de fechamento da região σ .

Para a solução do problema de fechamento na fase β são estudados dois tipos de arranjos, conforme apresentam as Figuras 4.8 e 4.9. Estas figuras mostram um domínio de cálculo diferente dos estudados nos problemas de fechamento anteriores. Portanto, são geradas novas malhas que se adaptam a este novo domínio de cálculo.

A malha computacional ilustrada na Figura 4.19 se adapta ao domínio de cálculo referente à Figura 4.8. Pode-se observar que esta malha foi gerada de tal forma, que seus pontos acompanham o sentido das linhas de corrente do escoamento em estudo. Este tipo de malha auxilia bastante na convergência do problema de escoamento fluidodinâmico. Outra característica importante desta malha, é que ela é bem refinada na região próxima a interface $\beta-\sigma$, região esta onde os valores das variáveis em estudo são mais sensíveis.

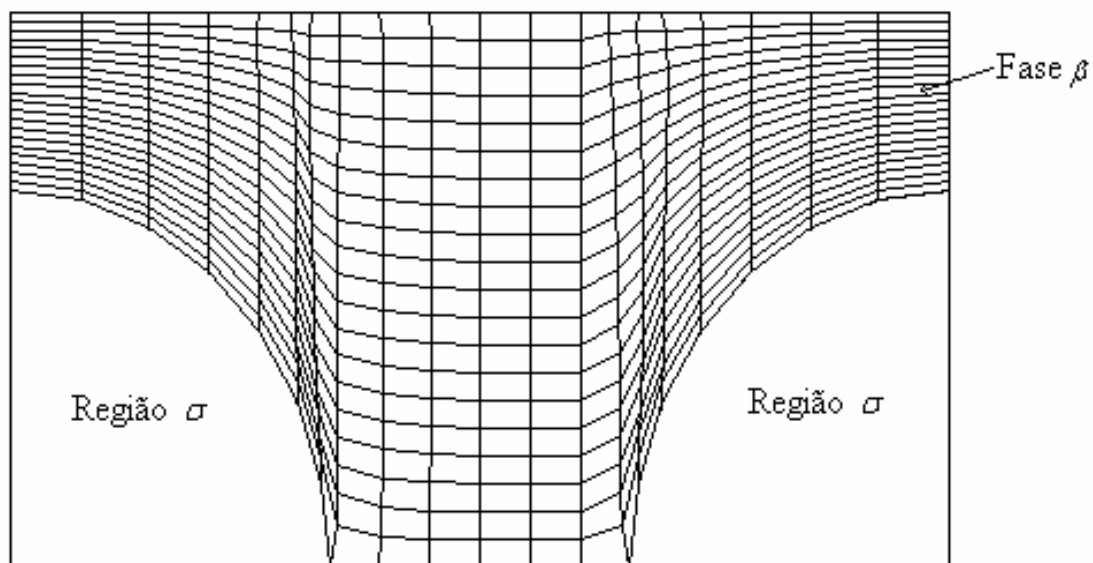


Figura 4.19 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo de cilindros em linha, com ε_σ igual a 0,60.

A Figura 4.20 apresenta uma malha computacional que se adapta ao arranjo de poros ilustrado pela Figura 4.9; esta malha também acompanha o sentido das linhas de corrente do escoamento em estudo, e é refinada nas regiões próximas a interface $\beta-\sigma$.

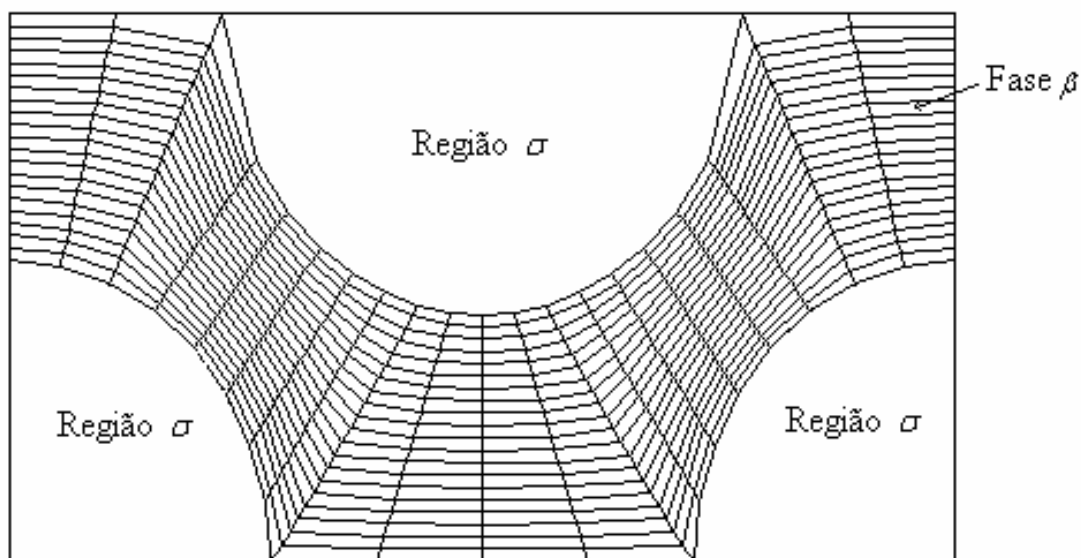


Figura 4.20 – Malha computacional de uma célula unitária de um arranjo de cilindros em bloco, com ε_σ igual a 0,60.

CAPÍTULO 5

AValiação dos Parâmetros do Processo

Neste capítulo apresenta-se os procedimentos experimentais e as correlações empíricas utilizadas para avaliação dos parâmetros inerentes ao processo de tingimento de fios em bobinas. Os parâmetros necessários para solução do modelo matemático desenvolvido estão apresentados nas Equações (3.3-3) a (3.3-10). Nestas equações pode-se observar a necessidade de informações como a vazão do banho de tingimento sobre a bobina, porosidade nas diversas fases e regiões do problema, área interfacial por unidade de volume, constante de equilíbrio, taxas de reações e coeficiente global de transferência de massa. O cálculo das difusividades efetivas e da dispersão hidrodinâmica é realizado pelo código computacional desenvolvido no presente trabalho, sendo seus valores apresentados no capítulo de resultados.

As principais características e respectivos esquemas experimentais utilizados para avaliação dos parâmetros do processo de tingimento de fios de acrílico com corantes básicos e fios de algodão com corantes reativos são apresentados a seguir.

5.1 – Porosidades

A porosidade é expressa pela razão entre o volume de vazio e o volume total do material. Na formulação matemática apresentada neste trabalho, divide-se a porosidade em duas escalas, a porosidade da micro-escala e da escala intermediária. A porosidade da micro-escala é a relação entre o volume de vazios dentro do fio e o

volume do fio, ou seja, a relação entre o volume da fase γ (banho de tingimento contido dentro do fio) e o volume do fio. Para a escala intermediária a porosidade é dada pela relação entre o volume de banho de tingimento externo ao fio e o volume da bobina.

Para facilitar a manipulação das diversas porosidades nas equações do modelo, convencionou-se que, ε_γ e ε_k , são as porosidades das fases γ e k na micro-escala, respectivamente e ε_β e ε_σ , as porosidades da fase β e região σ , respectivamente.

As porosidades da micro-escala podem ser expressas pelas Equações (5.1-1) e (5.1-2).

$$\varepsilon_k = \frac{V_{fibra}^{esp}}{V_{fio}^{esp}} \quad (5.1-1)$$

$$\varepsilon_\gamma = 1 - \varepsilon_k \quad (5.1-2)$$

Onde V_{fibra}^{esp} e V_{fio}^{esp} são o volume específico da fibra e do fio, respectivamente.

O volume específico das fibras varia entre $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, dependendo do tipo de fibra. O valor do volume específico de algumas fibras comerciais são apresentados na Tabela 5.1, conforme Araújo e Melo e Castro (1984).

Para o cálculo do volume específico do fio pode-se aplicar a Equação (5.1-3), onde R_{fio} é o raio do fio e N o número do fio em $\text{tex} = (\text{g}/\text{Km}_{de \text{ fio}})$. Porém, o cálculo do raio do fio é difícil de ser feito corretamente, pois os fios não são cilindros perfeitos, sendo sua superfície bem irregular, o que resulta num valor do raio diferente para cada ponto escolhido do fio. Analisando-se ainda que a dependência da porosidade com o raio do fio é ao quadrado, qualquer erro na medida deste parâmetro influencia fortemente na estimativa da porosidade.

$$V_{fio}^{esp} = \frac{\pi R_{fio}^2}{N} \times 10^3 \quad (5.1-3)$$

Para eliminar este provável erro no cálculo das porosidades, utilizou-se um porosímetro por intrusão de mercúrio para medir as porosidades apenas na micro-escala. O porosímetro utilizado é do Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas – LMPT, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Este equipamento é fabricado pela Micromeritics, USA, modelo Poresizer 9320, sendo a faixa de pressão aplicada pelo aparelho de 0 a 2000 atm, e as medidas dos diâmetros de poros na faixa de 2 mm a 60 Angstrom.

Tabela 5.1 – Volume específico de algumas fibras têxteis.

Tipo de Fibra	Volume específico, $V_{fibra}^{esp} \text{ (cm}^3/\text{g)}$
Rayon viscose	0,63
Rayon Cupro-amoniaco	0,63
Algodão mercerizado	0,65
Algodão sob tensão	0,65
Algodão americano	0,65
Linho	0,65
Rami	0,66
Seda	0,72
Poliéster	0,72
Lã	0,76
Poliamida	0,90
Acrílico	0,855

O ensaio de porosimetria realizado no LMPT consiste na intrusão de mercúrio em uma amostra de fio de massa conhecida. Inicialmente injeta-se mercúrio à baixa pressão e mede-se o volume ocupado por este. Em seguida injeta-se gradativamente mais mercúrio, aumentando a pressão no equipamento e forçando a penetração deste na matriz porosa. Este procedimento é feito até a ocupação de todos os espaços vazios

contido na amostra. Nesta situação mede-se o volume final ocupado pelo mercúrio e assim obtêm-se a porosidade do fio.

As porosidades da escala intermediária não são possíveis de se obter por este método, pois o volume da amostra para o ensaio de porosimetria deve ser bem pequeno, não sendo possível inserir uma bobina de fio neste equipamento. Portanto, as porosidades da escala intermediária, ε_σ e ε_β , são estimados pelas Equações (5.1-4) e (5.1-5), respectivamente.

$$\varepsilon_\sigma = \frac{V_{fio}}{V_{bobina}} \quad (5.1-4)$$

$$\varepsilon_\beta = 1 - \varepsilon_\sigma \quad (5.1-5)$$

Onde V_{fio} é o volume do fio e V_{bobina} é o volume da bobina.

Como já foi comentado anteriormente, o cálculo direto do volume do fio é bastante impreciso, pois depende do raio do fio, já o volume da bobina pode ser calculado com suficiente exatidão, pela Equação (5.1-6) para o caso da bobina cilíndrica, onde d_1 é o diâmetro externo, d_2 o diâmetro interno e H a altura da bobina, conforme Figura 4.11. Para as bobinas cônicas similares a apresentada na Figura 4.12, utiliza-se a Equação (5.1-7), sendo d'_1 e d'_2 os diâmetros superiores interno e externo, d'_3 e d'_4 os diâmetros inferiores interno e externo, respectivamente e H' a altura da bobina cônica.

$$V_{bobina}^{cil} = \frac{\pi H}{4} (d_1^2 - d_2^2) \quad (5.1-6)$$

$$V_{bobina}^{cônica} = \frac{\pi H'}{12} (d_4'^2 + d_2'^2 + d_4' d_2' - d_3'^2 - d_1'^2 - d_1' d_3') \quad (5.1-7)$$

Como não se tem o volume ocupado pelo fio na bobina, é necessário utilizar outra metodologia para se obter as porosidades na escala intermediária. O procedimento adotado é o medir a porosidade total da bobina e pela diferença obter as porosidades na escala intermediária. Para isto mede-se a massa de fio seco na bobina, colocando-a em uma estufa, de forma a secar completamente a bobina, obtendo-se a massa de fio ou fibra têxtil seca nesta bobina. O produto da massa de fibra seca na bobina pelo volume específico desta mesma fibra, resulta no volume total que as fibras ocupam na bobina. Com estas informações se obtém a porosidade total da bobina, ou seja, a relação entre a soma do volume ocupado pela fase γ e β , e o volume da bobina, conforme apresentado pela Equação (5.1-8).

$$\varepsilon_T = \frac{V_\gamma + V_\beta}{V_{bobina}} = \frac{V_{bobina} - m_{fibra} \cdot V_{fibra}^{esp}}{V_{bobina}} \quad (5.1-8)$$

Onde ε_T é a porosidade total da bobina, V_γ e V_β são os volumes da fase γ e β , respectivamente e m_{fibra} a massa de fibra seca na bobina.

Desenvolvendo-se a Equação (5.1-8), se obtém a Equação (5.1-9).

$$\varepsilon_T = \frac{V_\gamma}{V_{fio}} \cdot \frac{V_{fio}}{V_{bobina}} + \frac{V_\beta}{V_{bobina}} \quad (5.1-9)$$

Comparando-se a equação acima com as definições das porosidades da micro-escala e da escala intermediária, se obtém uma relação entre a porosidade total da bobina e as outras porosidades, conforme apresenta a Equação (5.1-10).

$$\varepsilon_T = \varepsilon_\gamma \cdot \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta \quad (5.1-10)$$

Adicionando-se a Equação (5.1-5) na relação acima, pode-se escrever a expressão final para a porosidade total, dada pela Equação (5.1-11).

$$\varepsilon_T = 1 + (\varepsilon_\gamma - 1)\varepsilon_\sigma \quad (5.1-11)$$

Com a porosidade na fase γ , ε_γ , medida no ensaio de porosimetria e com a porosidade total, ε_T , calculada pela Equação (5.1-8), calcula-se a porosidade na região σ , ε_σ , com o auxílio da Equação (5.1-11).

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores das porosidades dos fios de algodão e de acrílico utilizados neste trabalho, calculados pelo procedimento descrito nesta seção.

Tabela 5.2 – Porosidades das bobinas.

Bobina	$V_{bobina} \text{ (m}^3\text{)}$	$m_{fibra} \text{ (g)}$	ε_T	ε_γ	ε_k	ε_β	ε_σ
Fio de Algodão	$1,931 \cdot 10^{-3}$	502,09	0,831	0,772	0,228	0,259	0,741
Fio de Acrílico	$4,604 \cdot 10^{-3}$	1472,14	0,727	0,692	0,328	0,114	0,886

5.2 – Vazão de Descarga do Banho de Tingimento

A vazão de reciclo na descarga da bomba, Q , é dependente do tipo de fibra a ser tingida, pois cada fibra suporta uma velocidade do banho de tingimento específica. Na Tabela 5.3 são apresentados valores aproximados da velocidade de fluxo, renovação de banho e pressão de descarga para alguns tipos de fibras comerciais, conforme Fretland (1997). A velocidade de fluxo é definida pela razão entre a vazão volumétrica de banho e a massa de fibra têxtil. Portanto, conhecendo-se a massa de fio a ser tingido é possível estimar a vazão volumétrica que atravessa a bobina de fio.

Com a determinação da vazão que atravessa a bobina de fio é possível calcular facilmente a velocidade superficial do banho de tingimento na bobina, u . A Equação (5.2-1) é aplicada para o cálculo da vazão volumétrica. Como a vazão permanece constante durante todo o processo de tingimento e a área transversal ao escoamento varia com a posição radial, conforme Equação (5.2-2), pode-se calcular a velocidade do escoamento pela Equação (5.2-3).

$$Q = Au \quad (5.2-1)$$

$$A = 2\pi rH \quad (5.2-2)$$

Onde Q é a vazão volumétrica, A a área transversal ao escoamento, r a posição radial na bobina e H a altura da bobina.

$$u = \frac{Q}{2\pi rH} \quad (5.2-3)$$

Tabela 5.3 – Valores característicos da velocidade de fluxo, renovação de banho e pressão de descarga.

Tipo de Fibra	Velocidade de Fluxo ($L/(kg \cdot min)$)	Renovação de Banho ($ciclos/min$)	Pressão de Descarga (kgf/cm^2)
Poliéster	42	5 a 6	2,5
Algodão	33	4 a 5	2,1
Acrílico	25	4 a 5	1,5
Lã	25	3 a 4	1,5

A vazão de reciclo, Q , imposta no processo de tingimento de fio de algodão em bobina em um equipamento piloto de uma indústria têxtil da região, utilizado neste trabalho para se avaliar a cinética de tingimento, é de $25,84 L/min$. A vazão de reciclo para o tingimento de fio de acrílico empacotado é de $85,5 L/min$, conforme apresentado em Revello (2002), sendo a velocidade de fluxo igual a $61,0 L/(kg \cdot min)$.

Os valores das vazões aplicadas nos processos de tingimento de fios em bobinas estudados neste trabalho são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Vazões de descarga nos processos de tingimento em bobina.

Tingimento	Vazão de descarga	Velocidade de fluxo
Fio de algodão	$25,84 L/min$	$18,46 L/(kg \cdot min)$
Fio de acrílico	$85,50 L/min$	$61,00 L/(kg \cdot min)$

5.3 – Equilíbrio entre a Fase Sólida e a Líquida

O equilíbrio termodinâmico em um processo de tingimento é avaliado através da isoterma de adsorção, onde esta é a relação entre a concentração do corante que é distribuído, a uma temperatura constante, entre a fase fluida (banho de tingimento) e a fase sólida (fibras têxteis). A isoterma de adsorção é afetada por diferentes forças de interação, sendo bastante difícil diferenciar estas forças experimentalmente. Em princípio, existem quatro tipos principais de forças de interação, chamadas de forças eletrostáticas, forças de van der Waals, pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas. Cada uma destas interações torna-se mais ou menos importante, dependendo das condições operacionais de cada tingimento, como a temperatura, pH, concentração do corante, entre outros.

As isotermas são classificadas na literatura como de Langmuir, Freundlich e Nernst. A diferença entre estas isotermas são apresentadas graficamente pela Figura 5.1, onde C_A é a concentração de corante no banho de tingimento e C_{Asol} a concentração de corante no substrato têxtil, ambos no equilíbrio.

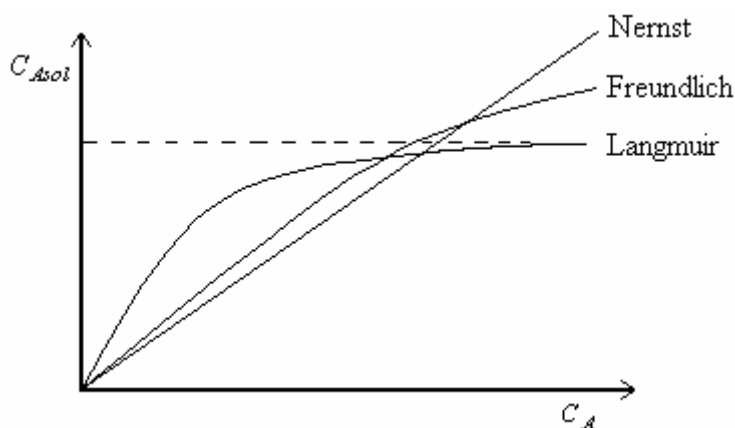


Figura 5.1 – Isotermas de adsorção

Para os processos de tingimento estudados neste trabalho a isoterma de Nernst foi a que mais se adaptou aos resultados experimentais, sendo sua forma matemática apresentada pela Equações (5.3-1), onde K_{eq} é a constante de equilíbrio entre as fases e C_{Asol} a concentração de corante na fase sólida.

$$C_{Asol} = a|_k K_{eq} C_A \quad (5.3-1)$$

Para a avaliação da constante de equilíbrio são graficados a concentração do corante na região sólida (fibra têxtil) versus a concentração de corante no banho de tingimento, em equilíbrio com a mesma. Estas concentrações são avaliadas através de um experimento que consiste em fazer a tomada das amostras do banho de tingimento periodicamente, até que a concentração no banho permaneça constante, quando então é atingido o equilíbrio entre as fases. Este experimento é repetido para diferentes concentrações iniciais de corante no banho de tingimento, pois desta forma, são obtidos diferentes pontos de equilíbrio.

A concentração de corante no banho de tingimento foi medida por um espectrofotômetro, já a concentração na fase sólida foi calculada por um balanço de massa.

Revello (2002) avaliou experimentalmente o comportamento dos pontos de equilíbrio entre o banho de tingimento e as fibras de acrílico, para o corante “C.I Basic Blue 41” a uma temperatura de 102 °C, sendo estes resultados apresentados na Figura 5.2.

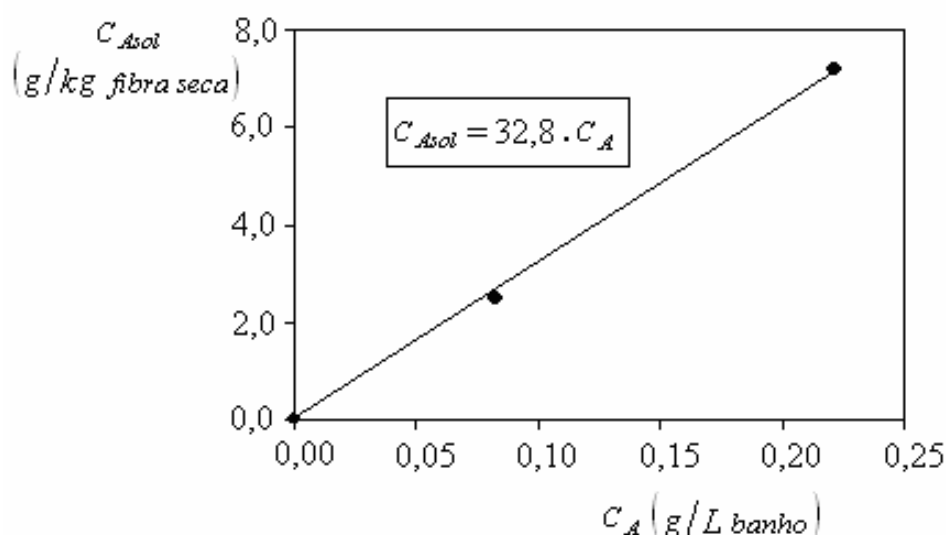


Figura 5.2 - Isoterma de adsorção do processo de tingimento de fibras acrílicas com o corante básico “C.I Basic Blue 41” (Revello, 2002).

O produto da constante de equilíbrio entre as fases, K_{eq} , e a área interfacial por unidade de volume, $a|_{\gamma k}$, é representado pelo produto do coeficiente angular da Figura 5.2 e a relação de banho deste processo de tingimento. A relação de banho, RB , aplicada neste tingimento é de $1/8 \text{ kg fibra seca} / L_{\text{banho}}$, obtendo-se assim a Equação (5.3-2).

$$a|_{\gamma k} K_{eq} = 4,1 \quad (5.3-2)$$

5.4 – Coeficiente Global de Transferência de Massa

O coeficiente convectivo de transferência de massa tem sido aplicado no projeto de equipamentos para transferência de massa por muitos anos. Em muitos casos, eles são coeficientes empíricos, que foram determinados através de investigações experimentais. Uma análise teórica deste coeficiente requer um melhor entendimento do mecanismo de turbulência, pois o coeficiente de transferência de massa é diretamente relacionado às características do escoamento.

No presente trabalho a transferência de massa por convecção envolve o transporte de corante entre o contorno da região σ (fio têxtil) e o fluido ao seu redor, fase β . Portanto, são aplicadas correlações empíricas desenvolvidas para geometrias que se adaptam ao arranjo dos fios têxteis, sendo selecionada aquela que apresenta melhores resultados quando comparadas aos resultados experimentais.

A transferência de massa entre um fluido em movimento e certos objetos sólidos, tais como esferas e cilindros, tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores. As técnicas empregadas incluem sublimação de sólidos, vaporização de líquidos no ar, e a dissolução de sólidos na água. Porém, as equações empíricas provenientes destes dados experimentais podem ser estendidas para outros movimentos de fluidos com diferentes geometrias (Welty *et al.*, 1983).

A transferência de massa de um escoamento líquido em um empacotamento de esferas foi investigada por Wilson e Geankopolis (1966), que desenvolveram a correlação dada pelas Equações (5.4-1) e (5.4-2).

$$\varepsilon j_D = \frac{1,09}{\text{Re}'} \quad (5.4-1)$$

válida para $0,0016 < \text{Re}' < 55$; $165 < \text{Sc} < 70600$ e $0,35 < \varepsilon < 0,75$, e

$$\varepsilon j_D = \frac{0,25}{(\text{Re}')^{0,31}} \quad (5.4-2)$$

válida para $55 < \text{Re}' < 1500$ e $165 < \text{Sc} < 10690$. O número de Reynolds, Re' , é definido pela Equação (5.4-3), onde d_p é o diâmetro equivalente da esfera e G a velocidade mássica superficial do fluido, com unidade de massa por tempo por área da seção transversal ao escoamento.

$$\text{Re}' = \frac{d_p G}{\mu} \quad (5.4-3)$$

O fator de transferência de massa, j_D é definido pela Equação (5.4-4).

$$j_D = \frac{h}{v_\infty} (\text{Sc})^{2/3} = \frac{C_f}{2} \quad (5.4-4)$$

onde h é o coeficiente de transferência de massa convectivo, v_∞ a velocidade do fluido, Sc o número de Schmidt dado pela Equação (5.4-5) e C_f o coeficiente de atrito.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (5.4-5)$$

onde ν é a viscosidade cinemática e D_{AB} a difusividade molecular.

Gupta e Thodos (1962) desenvolveram uma correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa, válida para o escoamento de gases e líquidos em empacotamentos de esferas, dada pela Equação (5.4-6).

$$\varepsilon j_D = 0,010 + \frac{0,863}{(Re')^{0,58} - 0,483} \quad (5.4-6)$$

onde j_D e Re' são dados pelas Equações (5.4-4) e (5.4-3), respectivamente.

Para o escoamento de gases ou de líquidos em um leito com partículas esféricas, pode-se utilizar também a correlação proposta por Ranz (1952), dada pela Equação (5.4-7).

$$Sh = 2,0 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (5.4-7)$$

válida para $Re > 80$, sendo Re dado pela Equação (5.4-8) e o número de Sherwood, Sh , dado pela equação (5.4-9)

$$Re = \frac{d_p v_\infty}{\nu} \quad (5.4-8)$$

$$Sh = \frac{d_p h}{D_{AB}} \quad (5.4-9)$$

onde v_∞ é a velocidade superficial.

Wakao e Funazkri (1975) propuseram a correlação apresentada na Equação (5.4-10), para um leito com recheios esféricos, cujo fluido de trabalho pode ser gás ou líquido.

$$Sh = 2,0 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{1/3} \quad (5.4-10)$$

sendo o limite de aplicação de $3 < Re < 10^4$.

Uma correlação que permite o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa para o escoamento de líquido através de um cilindro sólido é dada na Equação (5.4-11) por Linton e Sherwood (1950).

$$j_D = \frac{0,281}{Re^{0,4}} \quad (5.4-11)$$

Onde os intervalos de aplicabilidade da Equação (5.4-11) são $Sc > 3000$ e $400 < Re < 2,5 \times 10^4$.

Uma correlação válida para empacotamento de partículas esférica e cilíndricas é apresentada por Yoshida *et al.* (1962), sendo esta representada pelas Equações (5.4-12) e (5.4-13). É conveniente salientar que o problema estudado se adapta a um empacotamento de partículas cilíndricas.

$$j_D = 0,91 \Psi Re''^{-0,51} \quad Re'' < 50 \quad (5.4-12)$$

$$j_D = 0,61 \Psi Re''^{-0,41} \quad Re'' > 50 \quad (5.4-13)$$

Onde a geometria do empacotamento é caracterizada pelo fator Ψ , sendo estes apresentados na Tabela 5.4 e Re'' definido pela Equação (5.4-14).

$$Re'' = \frac{v_\infty}{\nu \Psi a} \quad (5.4-14)$$

Onde a é a área superficial do empacotamento por unidade de volume do leito. Este é definido como $a = 6(1 - \varepsilon_\beta)/d_p$. Para as esferas, d_p é igual ao diâmetro da esfera, para os cilindros o diâmetro da partícula é definido pela Equação (5.4-15), onde A_p é igual a área superficial da partícula.

$$d_p = 0,567 \sqrt{A_p} \quad (5.4-15)$$

Tabela 5.4 – Fator Ψ que define o tipo de empacotamento das partículas

Tipo de Partículas	Ψ
Esferas	1,0
Cilindros	0,91

Sherwood *et al.* (1975) apresenta um gráfico do coeficiente de transferência de massa convectivo experimental versus Re . Estes dados experimentais foram obtidos para dois tipos de empacotamentos (esféricos e cilíndricos), onde em cada sistema foram utilizados diferentes tamanhos de partículas, que variam de 0,063 a 1,61 *cm* de diâmetro. Os resultados experimentais do coeficiente de transferência de massa convectivo são parecidos para todos estes sistemas, sendo que a correlação dada pela Equação (5.4-16) é a utilizada no presente trabalho.

$$j_D = 1,17 Re^{-0,415} \quad 10 < Re < 50 \quad (5.4-16)$$

onde Re é dado pela Equação (5.4-8) e d_p o diâmetro de uma esfera com mesmo volume do cilindro.

5.5 – Taxa de Reação de Hidrólise do Corante Reativo

A reação de hidrólise do corante reativo com o banho de tingimento representa uma reação competitiva para o processo de tingimento, gerando sempre uma

competição com a etapa de fixação do corante nas fibras têxteis, pois as ligações covalentes entre o corante e a fibra são formadas pelo corante não hidrolisado.

A intensidade da hidrólise do corante depende de vários fatores como a estrutura do corante, a temperatura, o pH e o estado físico do corante na solução. A quantificação desta dependência, bem como o mecanismo da hidrólise são temas de diversos trabalhos encontrados na literatura, onde autores como Ruiz e Remedía (1987), Wen *et al.* (1989) e Klancnik e Gorenssek (1997) medem experimentalmente a taxa da reação de hidrólise de diferentes corantes reativos. Todos estes autores afirmam que a reação de hidrólise pode ser aproximada por uma reação de pseudo-primeira ordem, sendo expressa pela Equação (5.5-1).

$$-r_h''' = -\frac{dC_A}{dt} = k_h C_A \quad (5.5-1)$$

Onde k_h é a constante de pseudo primeira ordem da reação de hidrólise e C_A a concentração do corante na solução.

A hidrólise é a reação do corante com o íon hidroxila (OH^-) e, portanto, a concentração de hidroxila afeta a taxa de reação; mas como normalmente está em excesso, sua concentração fica praticamente constante durante toda a reação. A concentração de hidroxila é medida através do pH , o que explica a dependência da taxa de reação de hidrólise com este parâmetro.

Dongzhi *et al.* (1997) sugerem que a taxa de reação de hidrólise seja dada pela Equação (5.5-2), onde k_{1h} é a constante da taxa de reação, C_{OH^-} a concentração do íon hidroxila e n a ordem da reação de hidrólise com a hidroxila.

$$-r_h''' = k_{1h} C_{OH^-}^n C_A \quad (5.5-2)$$

Com o objetivo de obter uma equação da taxa de reação de hidrólise mais geral, utiliza-se a equação de Arrhenius para descrever a variação da constante de reação,

k_{1h} , com a temperatura, conforme apresentado na Equação (5.5-3), Froment e Bischoff (1990).

$$k_{1h} = A_o \exp\left(-\frac{E_a}{R} \frac{1}{T}\right) \quad (5.5-3)$$

Onde R é a constante dos gases, E_a a energia de ativação e A_o o fator de frequência.

Adicionando-se a Equação (5.5-3) na Equação (5.5-2), obtêm-se a Equação (5.5-4), que é uma equação geral para a taxa de reação de hidrólise, onde A_o , E_a e n são medidos experimentalmente e dependem apenas do corante reativo utilizado no processo de tingimento.

$$-r_h''' = A_o \exp\left(-\frac{E_a}{R} \frac{1}{T}\right) C_{OH^-}^n C_A \quad (5.5-4)$$

O corante reativo utilizado neste trabalho para as simulações numéricas do processo de tingimento de fios empacotados é o “C.I. Reactive Orange 107”, chamado comercialmente de Remazol Amarelo Ouro RNL. A taxa de hidrólise deste corante é medida experimentalmente por Ruiz e Remedía (1987), que apresenta os valores de k_h da Equação (5.5-1) numa faixa de temperatura de 20 a 40 °C e para dois valores de pH , 9,5 e 12,0.

Com os dados de Ruiz e Remedía (1987) é possível obter os valores de A_o , E_a e n da Equação (5.5-4).

Os valores de k_{1h} e n são calculados através dos valores da constante de pseudo primeira ordem apresentados por Ruiz e Remedía (1987) para dois valores de pH .

Comparando-se as Equações (5.5-1) com a (5.5-2) pode-se chegar facilmente na Equação (5.5-5).

$$k_h = k_{1h} C_{OH^-}^n \quad (5.5-5)$$

O coeficiente angular da reta formada pelos valores de k_h versus $C_{OH^-}^n$ nos fornece o valor da constante da taxa de reação, k_{1h} , lembrando que os valores de C_{OH^-} são obtidos pela Equação (5.5-6).

$$C_{OH^-} = 10^{pH-14} \quad (5.5-6)$$

O valor de n é encontrado pelo método de tentativa e erro, sendo que o valor de n correto é o que obtêm a melhor reta do gráfico de k_h versus $C_{OH^-}^n$. Na Figura 5.3 apresenta-se o gráfico para o caso de n ser igual a 1. Como pode-se observar este gráfico não obtêm uma boa reta, o que faz concluir que a ordem da reação com relação a concentração de hidroxila não é igual a 1.

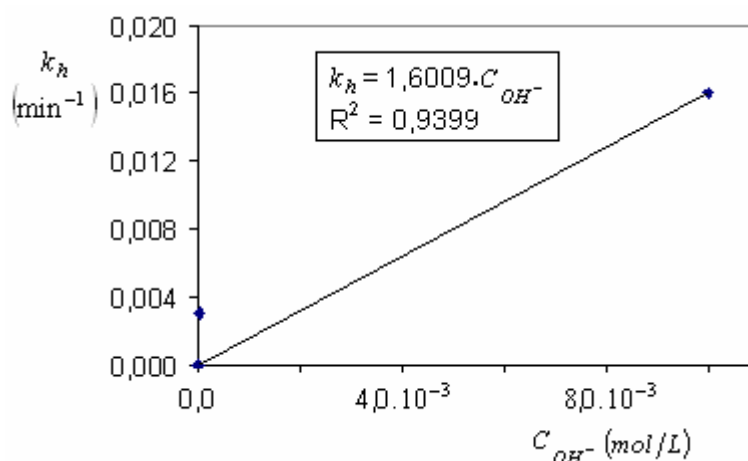


Figura 5.3 – Gráfico de k_h versus C_{OH^-} .

Para o corante Remazol Amarelo Ouro RNL, o valor de n igual a 1/3 é o que obtêm a melhor reta, conforme pode ser observado pela Figura 5.4.

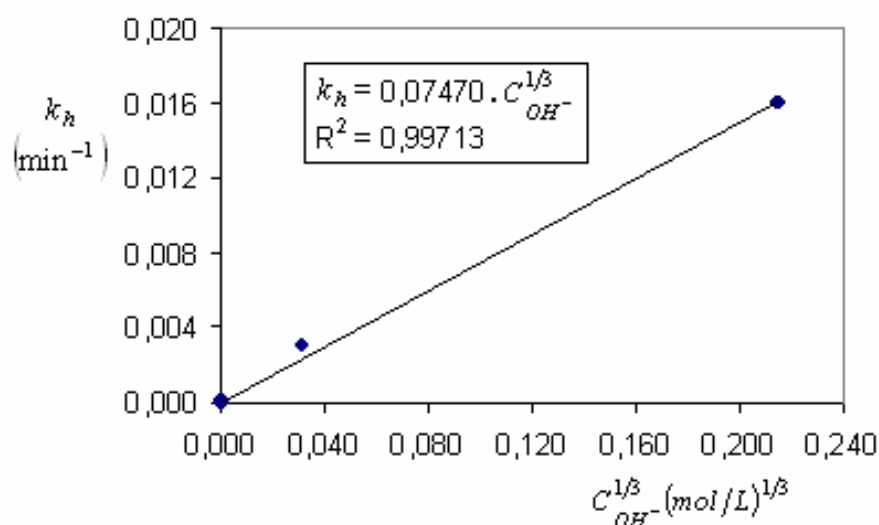


Figura 5.4 – Gráfico de k_h versus $C_{OH^-}^{1/3}$.

Este procedimento é aplicado para diferentes temperaturas, obtendo-se assim, os respectivos valores de k_{1h} . Com estes dados calcula-se a energia de ativação, E_a , e o fator de frequência, A_o , da equação de Arrhenius. A Equação (5.5-3) linearizada fica na forma da Equação (5.5-7).

$$\ln k_{1h} = \ln A_o - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.5-7)$$

Os valores de E_a e A_o são calculados através dos coeficientes angular e linear do gráfico formado pelos valores de $\ln k_{1h}$ versus $1/T$, conforme Figura 5.5.

O valor A_o é de $1,04 \times 10^{12} \text{ (mkg}^{-1/3} \text{ min}^{-1}\text{)}$ e E_a/R igual a $8871,43 \text{ K}$. Desta forma, todos os coeficientes da equação da taxa de hidrólise são encontrados para o corante Remazol Amarelo Ouro RNL, podendo-se escrever a Equação (5.5-8).

$$-r_h''' = 1.04 \cdot 10^{12} \exp\left(-8871,43 \frac{1}{T}\right) C_{OH^-}^{1/3} C_A \quad (5.5-8)$$

Comparando-se a Equação (5.5-1) com a Equação (5.5-8), obtêm-se uma equação completa para a constante de pseudo primeira ordem da reação de hidrólise, Equação (5.5-9), onde a temperatura é dada em K e k_h em min^{-1} .

$$k_h = 1.04 \cdot 10^{12} \exp\left(-8871,43 \frac{1}{T}\right) C_{OH^-}^{1/3} \quad (5.5-9)$$

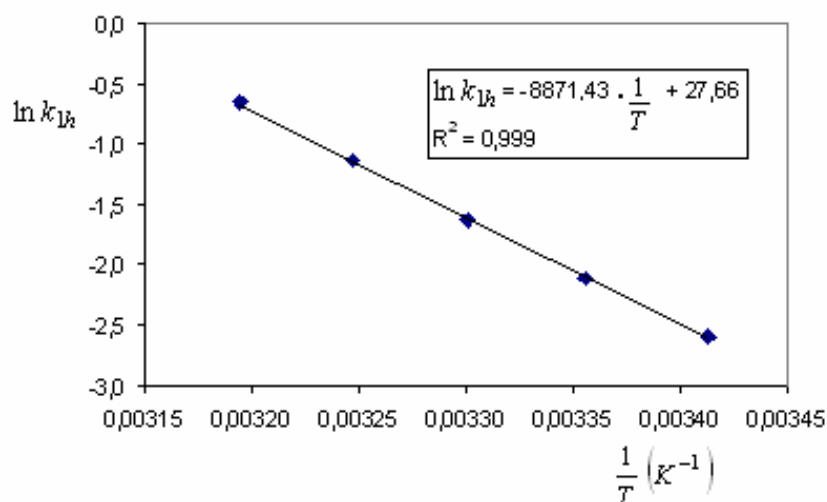


Figura 5.5 – Cálculo de E_a e A_o da equação da taxa de hidrólise com os dados de Ruiz e Remedía (1987).

5.6 – Taxa de Reação do Corante Reativo com as Fibras de Algodão

No processo de tingimento de fios com corantes reativos ocorrem duas reações simultaneamente, a reação de hidrólise e a reação do corante com a fibra têxtil. Nesta seção apresenta-se os experimentos e os métodos matemáticos utilizados para determinação da taxa de reação do corante com a fibra de algodão.

A taxa de reação com a fibra é considerada de primeira ordem, conforme a modelagem matemática apresentada no Capítulo 3. Desta forma, a soma das taxas da reação de hidrólise e da reação com a fibra é escrita conforme Equação (5.6-1). Esta expressão é obtida da Equação (3.1-109), para o caso onde Ψ é igual a 1 e o termo difusivo é desprezível frente aos termos reativos.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \left(\frac{a_v|_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma} + k_h \right) C_A \quad (5.6-1)$$

A porosidade da fase γ , ε_γ , e a constante da taxa de hidrólise, k_h , são calculadas nas seções anteriores, sendo necessário medir nesta seção o produto entre a área superficial por unidade de volume e a constante da taxa de reação com a fibra ($a_v|_{\gamma\kappa} k$).

A determinação de $a_v|_{\gamma\kappa} k$ é realizada experimentalmente em um reator batelada, onde são adicionadas quantidades conhecidas de água, corante e fibras de algodão. Os produtos auxiliares são adicionados nas concentrações sugeridas pelo fabricante do corante Remazol Amarelo Ouro RNL. O experimento foi realizado no LABMASSA/ENQ/UFSC (Laboratório de Transferência de Massa) em condições físicas semelhantes ao processo de tingimento de fios em bobinas realizado na indústria têxtil, sendo o esquema da bancada experimental utilizada, conforme Figura 5.6.

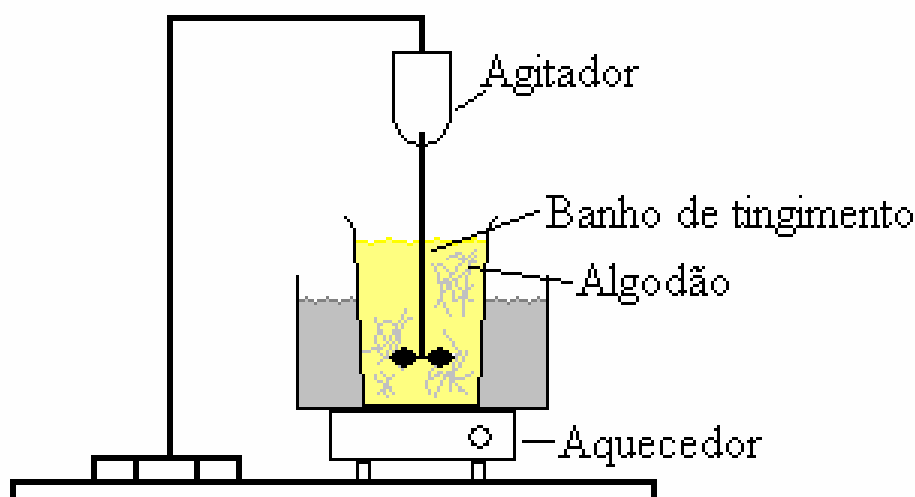


Figura 5.6 – Bancada experimental.

5.6.1 – Procedimento Experimental

No começo do experimento realizado no LABMASSA coloca-se uma quantidade de água conhecida e aumenta-se a temperatura desta água até 60°C , mantendo-se constante com o auxílio de um banho termostatisado. Em seguida são adicionados os produtos auxiliares, tais como o sal (NaCl) a $30,0\text{ g/L}$, barrilha (base fraca) a $3,0\text{ g/L}$, detergente a $0,5\text{ g/L}$ e hidróxido de sódio (NaOH) a $0,345\text{ ml/L}$ de uma solução de soda a 50°Be . Após colocar os produtos auxiliares são adicionados o corante Remazol Amarelo Ouro RNL e fibras de algodão a uma relação de banho, RB de $1/30\text{ kg fibra seca/L}_{\text{banho}}$. O banho de tingimento é mantido sob agitação em todo o processo de tingimento, com o pH constante e igual a 10,42.

Após o início do processo são coletadas amostras do banho de tingimento periodicamente. Estas amostras permitem obter a queda da concentração de corante no banho de tingimento com o tempo.

A concentração de corante nas amostras é medida por um espectrofotômetro SHIMADZU, VV Mini 1240, no LABMASSA, no comprimento de onda de 410 nm . É conveniente salientar que o espectrofotômetro mede a concentração do corante hidrolisado e não hidrolisado sem distinção, pois as cores geradas por estas duas moléculas são bem parecidas e não são diferenciadas pelo aparelho. Como se conhece a taxa da reação de hidrólise é possível calcular por diferença, a quantidade de corante ativo durante todo o experimento.

5.6.2 – Determinação da Concentração de Corante Reativo

Integrando-se a Equação (5.5-1) e diminuindo-se a quantidade de corante que se fixa a fibra de algodão, se obtêm a Equação (5.6-2), que nos fornece a concentração de corante ativo no banho de tingimento durante o processo de tingimento.

$$C_A = C_A^n e^{-k_h \Delta t} - (C_{Ar}^n - C_{Ar}^{n+1}) \quad (5.6-2)$$

Onde C_A é a concentração de corante ativo no instante t , C_A^n a concentração de corante ativo no instante $t - \Delta t$ e o termo $(C_{Ar}^n - C_{Ar}^{n+1})$ é a quantidade de corante que fixou na fibra no mesmo intervalo de tempo Δt .

A Figura 5.7 apresenta os valores de concentração do corante medidos pelo espectrofotômetro com o tempo para o experimento descrito anteriormente. Pode-se observar nesta figura que no início do processo de tingimento ocorre uma queda bem acentuada da concentração, mas a partir dos 13 minutos esta concentração permanece praticamente constante. Isto é devido à ausência de corante ativo depois dos 13 minutos, o que resulta no término efetivo do processo de tingimento.

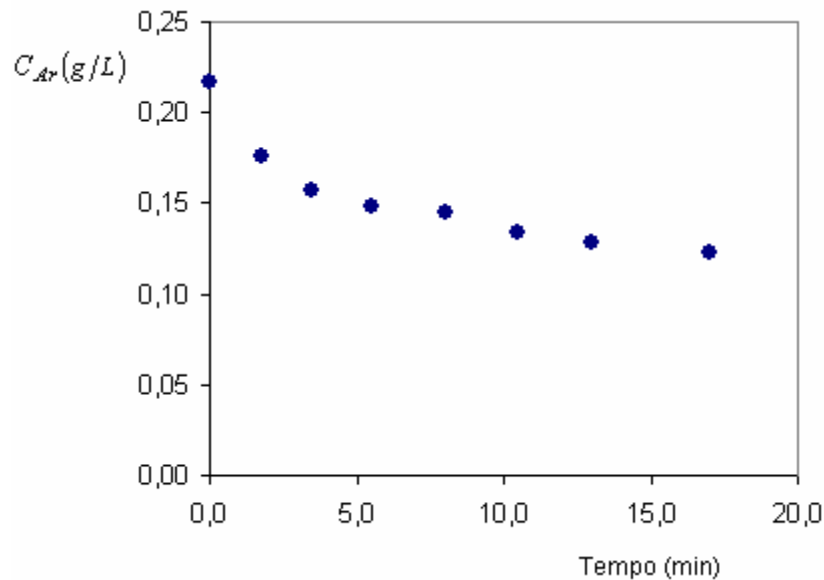


Figura 5.7 – Variação da concentração de corante com o tempo, RB de 1/30.

Na Figura 5.8 são graficados os valores da concentração do corante versus o tempo para um experimento similar ao apresentado pela Figura 5.7, mas com uma relação de banho, RB igual a $1/60 \text{ kg}_{\text{fibra seca}} / L_{\text{banho}}$. Como se pode verificar na Figura 5.8, a queda da concentração é menos acentuada, pois com uma relação de banho menor, existe menos fibras de algodão para reagir com o corante do banho de tingimento. O experimento apresentado pela Figura 5.8 foi realizado para se determinar a dependência do termo de reação com a relação de banho.

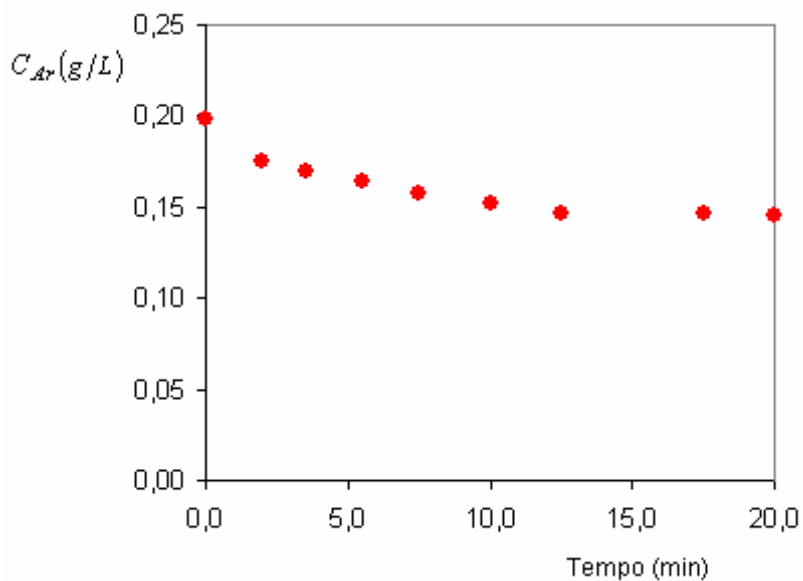


Figura 5.8 – Variação da concentração de corante com o tempo, RB de 1/60.

Aplicando-se a Equação (5.6-2) nos dados experimentais apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8, obtêm-se as variações das concentrações de corante ativo com o tempo, nos experimentos deste trabalho. A Figura 5.9 apresenta os perfis temporais de concentração.

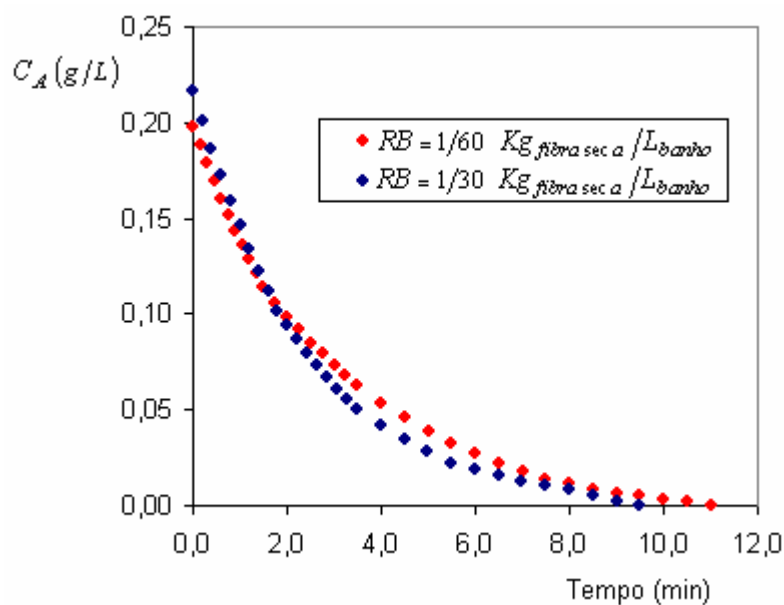


Figura 5.9 – Variação da concentração de corante ativo com o tempo.

5.6.3 – Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Para determinação das constantes das taxas de reação é aplicado o método integral, que consiste em integrar a Equação (5.6-1), obtendo-se a Equação (5.6-3).

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = \left(\frac{a_v |_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma} + k_h \right) t \quad (5.6-3)$$

Graficando-se os valores de $\ln(C_{Ao}/C_A)$ versus t da Figura 5.9 com a relação de banho igual a $1/60 \text{ kg fibra seca} / L_{\text{banho}}$, obtêm-se a Figura 5.10, onde o coeficiente angular da reta formada pelos pontos desta figura é igual ao termo que multiplica o tempo na Equação (5.6-3), o que nos permite escrever a Equação (5.6-4).

$$\frac{a_v |_{\gamma\kappa} k}{\varepsilon_\gamma} + k_h = 0,3316 \quad (5.6-4)$$

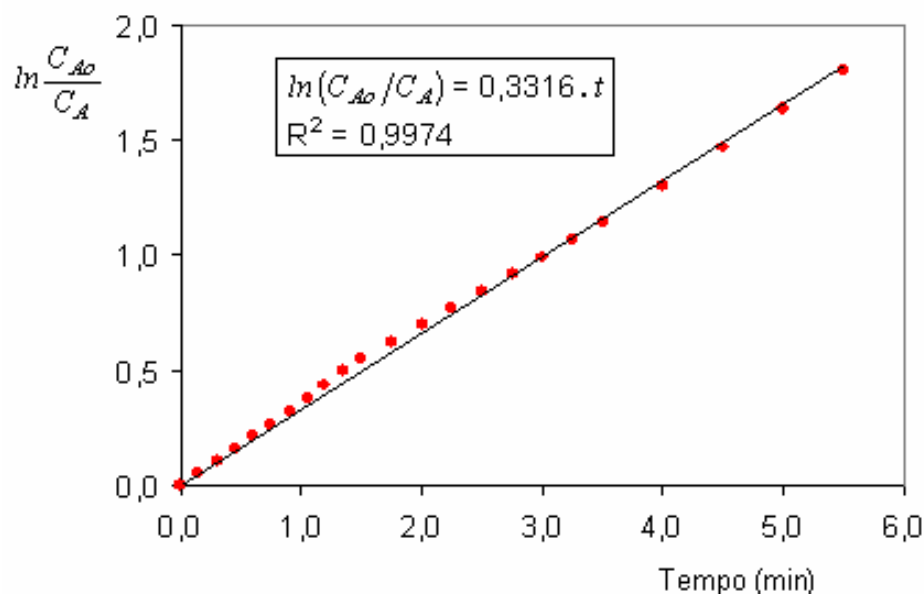


Figura 5.10 – Método gráfico para o cálculo da constante de reação, RB de $1/60$.

A porosidade, ε_γ , é igual a 0,772 (Tabela 5.2) e a constante de pseudo primeira ordem da reação de hidrólise, k_h , é igual a $0,2624 \text{ min}^{-1}$, conforme Equação (5.5-9). Portanto, obtêm-se que $a_v|_{\gamma\kappa} k$ é igual a $0,0534 \text{ min}^{-1}$, para a relação de banho de $1/60 \text{ kg fibra sec a } / L_{\text{banho}}$.

Como já foi comentado anteriormente o valor da constante de reação do corante com a fibra, k , depende da relação de banho (concentração de fibras no banho de tingimento) utilizada no experimento, pois quanto maior a concentração de fibras de algodão maior será a importância deste termo na cinética de tingimento.

A Figura 5.11 apresenta os dados de $\ln(C_{Ao}/C_A)$ versus t para a relação de banho igual a $1/30 \text{ kg fibra sec a } / L_{\text{banho}}$. Com o coeficiente angular apresentado pela Figura 5.11, pode-se escrever a Equação (5.6-5), onde k' é a constante da taxa de reação do corante com a fibra para a relação de banho de $1/30$.

$$\frac{a_v|_{\gamma\kappa} k'}{\varepsilon_\gamma} + k_h = 0,4081 \quad (5.6-5)$$

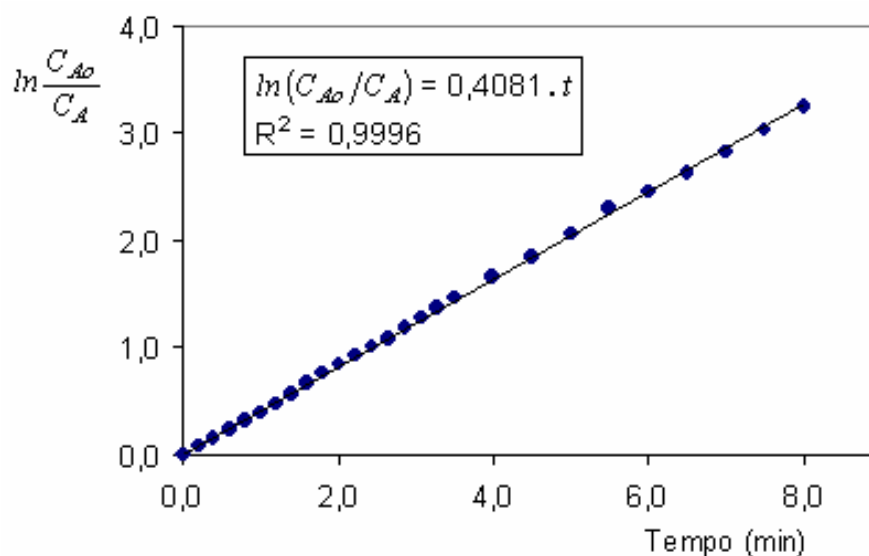


Figura 5.11 – Método gráfico para o cálculo da constante de reação, RB de $1/30$.

Desenvolvendo-se a Equação (5.6-5) obtêm-se que $a_v|_{\gamma\kappa} k'$ é igual a $0,1125 \text{ min}^{-1}$, para a relação de banho de $1/30 \text{ kg fibra seca} / L_{\text{banho}}$.

Como era de se esperar, o valor de k para a relação de banho de $1/30 \text{ kg fibra seca} / L_{\text{banho}}$ praticamente dobra se comparado ao valor de k obtido para a relação de banho de $1/60 \text{ kg fibra seca} / L_{\text{banho}}$, pois a concentração de fibras de algodão também dobra. Desta forma, pode-se afirmar que k tem uma dependência linear com a concentração de algodão.

Na Figura 5.12 são graficados os valores de $a_v|_{\gamma\kappa} k$ versus relação de banho, RB . Este gráfico permite obter um valor de $a_v|_{\gamma\kappa} k$ geral, que é função de RB .

Com os dados fornecidos pela Figura 5.12, obtêm-se a constante da taxa de reação do corante com a fibra, na unidade de min^{-1} , em função da relação de banho do tingimento, que é dada pela Equação (5.6-6).

$$a_v|_{\gamma\kappa} k = 3,67 RB \quad (5.6-6)$$

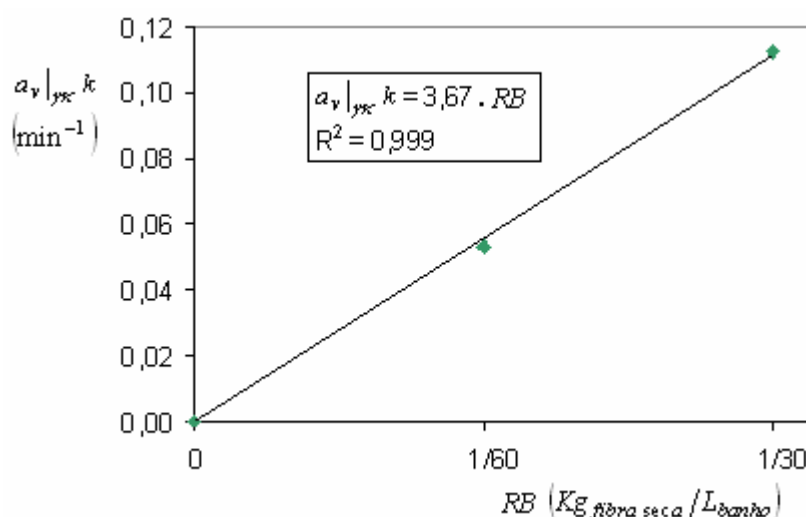


Figura 5.12 – Dependência da constante de reação com RB .

O mesmo procedimento é adotado para medir a constante da taxa de reação do corante com a fibra na temperatura do banho de 40°C e para o tingimento na

ausência de hidróxido de sódio no banho de tingimento, ou seja, quando utiliza-se como produtos auxiliares apenas o sal, detergente e a barrilha. A Tabela 5. apresenta os valores da constante da taxa de reação, $a_v|_{\gamma\kappa} k$.

Tabela 5.5 – Constante da taxa de reação do corante com a fibra, $a_v|_{\gamma\kappa} k$.

Temperatura do banho ($^{\circ}C$)	$(a_v _{\gamma\kappa} k)_{soda}$	$(a_v _{\gamma\kappa} k)_{barrilha}$
40,0	3,12 RB	0,68 RB
60,0	3,67 RB	2,06 RB

5.7 – Área Interfacial por Unidade de Volume

Na modelagem matemática descrita no presente trabalho aparecem dois tipos de área interfaciais por unidade de volume, a da micro-escala, $a_v|_{\gamma\kappa}$, e a da escala intermediária, $a_v|_{\beta\sigma}$. A área interfacial por unidade de volume da micro-escala é definida como a área total da interface $\gamma-k$ dividida pelo volume do fio. Esta variável $a_v|_{\gamma\kappa}$ não necessita ser calculada, pois esta área aparece multiplicando a constante de adsorção $(a_v|_{\gamma\kappa} K_{eq})$ e o termo de reação com a fibra $(a_v|_{\gamma\kappa} k)$, que já são calculados nas seções anteriores, com valores dados pelas Equações (5.3-2) e (5.6-6), respectivamente.

A variável $a_v|_{\beta\sigma}$, denominada de área interfacial por unidade de volume da escala intermediária é expressa pela razão entre a área total da interface $\beta-\sigma$ e o volume da bobina, conforme Equação (5.7-1).

$$a_v|_{\beta\sigma} = \frac{A_{\beta\sigma}|_{total}}{V_{bobina}} \quad (5.7-1)$$

Onde V_{bobina} é o volume da bobina, definido pelas Equações (5.1-6) ou (5.1-7), dependendo do tipo de bobina e $A_{\beta\sigma}|_{total}$ é a área total da interface $\beta-\sigma$, expressa pela Equação (5.7-2), onde R_{fio} e L_{fio} são o raio e o comprimento do fio da bobina, respectivamente.

$$A_{\beta\sigma}|_{total} = 2\pi R_{fio} L_{fio} \quad (5.7-2)$$

O comprimento do fio é calculado pela Equação (5.7-3), onde a massa de fibra seca na bobina, m_{fibra} , é dada em Kg, o número do fio, N , em tex ($g/km_{de\ fio}$) e o comprimento do fio, L_{fio} , em m.

$$L_{fio} = \frac{m_{fibra} 10^6}{N} \quad (5.7-3)$$

O raio do fio pode ser estimado a partir da manipulação de duas equações para o cálculo do volume do fio. A primeira dada pela Equação (5.7-4), que é derivada da Equação (5.1-4).

$$V_{fio} = \varepsilon_{\sigma} V_{bobina} \quad (5.7-4)$$

O volume do fio também pode ser calculado pela Equação (5.7-5), que é a equação para o cálculo do volume de cilindros.

$$V_{fio} = \pi R_{fio}^2 L_{fio} \quad (5.7-5)$$

Substituindo-se a Equação (5.7-5) na Equação (5.7-4), se obtêm a Equação (5.7-6).

$$R_{fio} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\sigma} V_{bobina}}{\pi L_{fio}}} \quad (5.7-6)$$

A Equação (5.7-3) é substituída na Equação (5.7-6), obtendo-se assim, uma expressão para o cálculo do raio do fio.

$$R_{fio} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\sigma} V_{bobina} N}{\pi 10^6 m_{fibra}}} \quad (5.7-7)$$

A expressão final para o cálculo da área interfacial por unidade de volume da escala intermediária, $a_v|_{\beta\sigma}$, é dada pela Equação (5.7-8), que é obtida com a substituição das Equações (5.7-2), (5.7-3) e (5.7-7), na Equação (5.7-1).

$$a_v|_{\beta\sigma} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^6 \pi \varepsilon_{\sigma} m_{fibra}}{V_{bobina} N}} \quad (5.7-8)$$

Para o caso do fio ser formado por dois cabos, que é o caso do fio de algodão utilizado nos experimentos deste trabalho, onde o título é igual a $24/2 Ne$, o raio de cada cabo do fio, R'_{fio} , bem como a área interfacial por unidade de volume da escala intermediária, $a'_v|_{\beta\sigma}$, são dadas pela Equações (5.7-9) e (5.7-10), respectivamente.

$$R'_{fio} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\sigma} V_{bobina} N}{2 \cdot 10^6 \pi m_{fibra}}} \quad (5.7-7)$$

$$a'_v|_{\beta\sigma} = \sqrt{\frac{8 \cdot 10^6 \pi \varepsilon_{\sigma} m_{fibra}}{V_{bobina} N}} \quad (5.7-8)$$

Onde N é dado em tex ($g/km_{de\ fio}$), m_{fibra} em kg , V_{bobina} em m^3 e $a_v|_{\beta\sigma}$ em m^{-1} .

Para transformar o número do fio de Ne para tex deve-se multiplicar pelo fator 4,10.

Na Tabela 5.6 são apresentados os valores dos raios e das áreas interfaciais por unidade de volume, $a_v|_{\beta\sigma}$, dos fios de algodão e de acrílico utilizados neste trabalho.

Os valores de V_{bobina} e m_{fibra} são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.6 – Áreas interfaciais por unidade de volume, $a_v|_{\beta\sigma}$.

Bobina	N (Ne)	R_{fio} (m)	$a_v _{\beta\sigma}$ (m^{-1})
Fio de Algodão	24/2	$2.1,494.10^{-4}$	9920,7
Fio de Acrílico	10/1	$1,901.10^{-4}$	9317,9

CAPÍTULO 6

RESULTADOS NUMÉRICOS E ANÁLISE

A solução do modelo proposto, bem como as soluções dos problemas de fechamento desenvolvidos neste trabalho para o cálculo das difusividades efetivas são apresentados neste capítulo. Estas soluções são obtidas utilizando-se a metodologia numérica descrita no capítulo 4, juntamente com os parâmetros apresentados no Capítulo 5.

Na primeira seção deste capítulo é apresentada a solução do problema de fechamento da micro-escala, onde é obtido o tensor difusividade efetiva para diferentes porosidades e arranjos de poros. Este tensor difusividade efetiva é comparado com resultados experimentais e numéricos encontrados na literatura.

Na segunda etapa, os problemas de fechamento da escala intermediária são resolvidos, onde se obtêm o tensor difusividade efetiva na fase β e na região σ . Estes tensores são também comparados aos respectivos tensores difusividades efetivas obtidos por outros autores.

A solução do modelo matemático composto pelas Equações (3.3-3) à (3.3-12) são apresentadas na última seção deste capítulo. O modelo matemático é resolvido, simulando assim o processo de tingimento de fios empacotados de algodão com corante reativo “C.I. Reactive Orange 107”. Os resultados numéricos destas simulações são comparados aos respectivos resultados experimentais obtidos junto à indústria têxtil.

6.1 – Resultados Numéricos do problema de fechamento da micro-escala

Na primeira etapa desta seção é apresentada a solução das Equações (3.1-83) a (3.1-85), considerando Ψ igual a zero, ou seja, resolvendo-se o problema de fechamento desenvolvido para o tingimento de fio com corantes que se agregam a superfície da fibra por adsorção. Desta forma, é possível comparar os resultados numéricos deste trabalho com o de outros autores nas mesmas condições. Portanto, o problema de fechamento resolvido nesta primeira etapa é dado pelas Equações (6.1-1) a (6.1-3).

$$\nabla^2 \mathbf{b} = 0 \quad \text{em } V_\gamma \quad (6.1-1)$$

$$\text{C.C.1} \quad -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b} = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \quad \text{em } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (6.1-2)$$

$$\text{Periodicidade: } \mathbf{b}(\mathbf{r} + \ell_i) = \mathbf{b}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (6.1-3)$$

O problema de fechamento acima foi resolvido primeiramente por Ryan *et al.* (1981), que considerou seu meio poroso um arranjo bidimensional de quadrados periodicamente espaçados, conforme mostrado na Figura 4.5 da página 103. Ochoa (1988) resolveu estas mesmas equações para um arranjo bidimensional de cilindros e Quintard (1993) para um arranjo tridimensional de esferas.

Conforme já foi comentado no Capítulo 4, o tensor difusividade efetiva é isotrópico para os tipos de arranjos estudados neste trabalho. Portanto, é apresentado apenas os valores da componente x do campo de \mathbf{b} para validação do algoritmo computacional. Estes resultados são avaliados para os arranjos bidimensional de cilindros e quadrados e para ε_γ igual a 0,84 e 0,36.

Na Figura 6.1 são apresentados os resultados de Ochoa *et al.* (1994) e o deste trabalho para um arranjo de poros de cilindros com ε_γ igual a 0,84. O campo de \mathbf{b}_x plotado na Figura 6.1 é adimensionalizado pela equação $\mathbf{B}_x = 2\mathbf{b}_x/\ell_i$, onde ℓ_i é o comprimento da célula unitária.

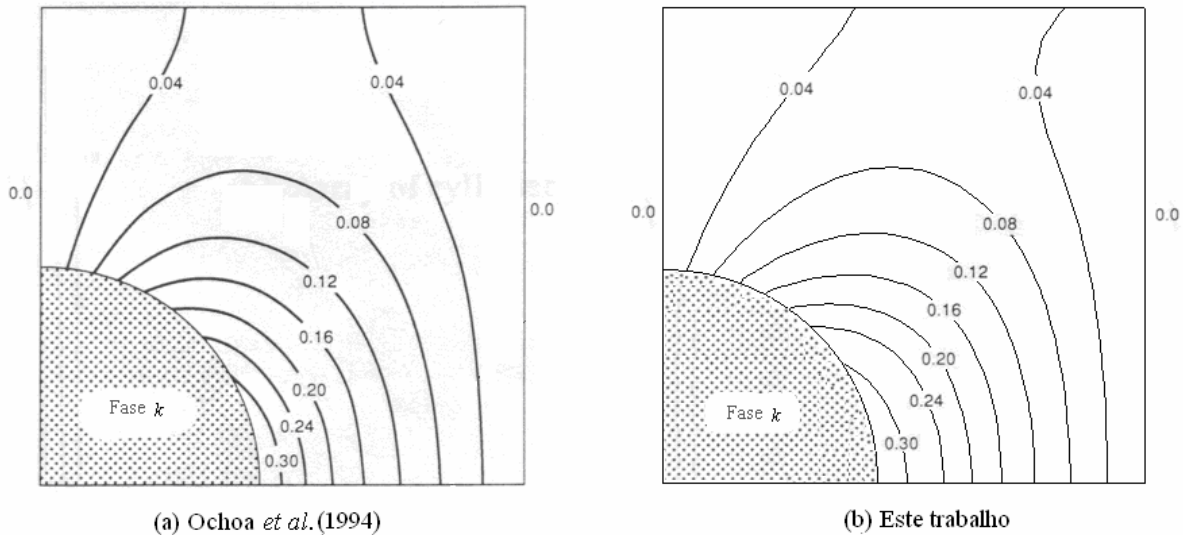


Figura 6.1 – Valores de \mathbf{B}_x com ε_γ igual a 0,84 para

(a) Ochoa *et al.* (1994), (b) Este trabalho.

Analisando-se a figura anterior, pode-se observar que os resultados deste trabalho estão em muito boa concordância com os resultados de Ochoa *et al.* (1994), principalmente na interface $\gamma - k$, exatamente onde estão os valores de \mathbf{b}_x utilizados para o cálculo de $\mathbf{Deff}|_{\gamma k}$.

Na Figura 6.2 são apresentados os valores graficados de \mathbf{B}_x para um arranjo bidimensional de cilindros com ε_γ igual a 0,36. Estes resultados também estão bem próximos dos resultados de Ochoa *et al.* (1994) o que corrobora o algoritmo computacional para uma ampla faixa de porosidades.

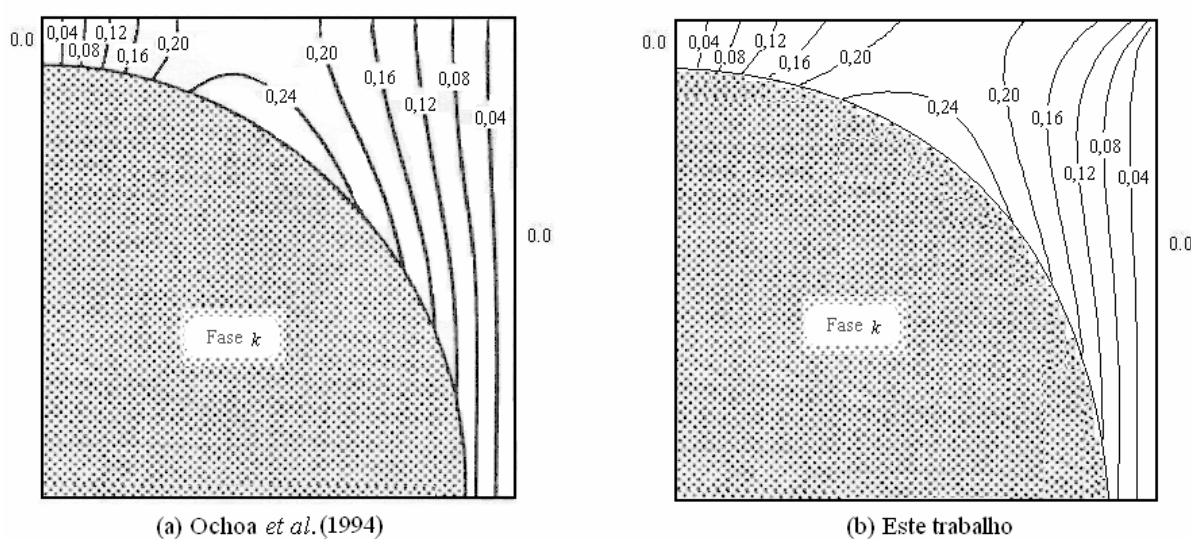


Figura 6.2 – Valores de B_x com ε_γ igual a 0,36 para

(a) Ochoa *et al.* (1994), (b) Este trabalho.

Nas Figuras 6.3 e 6.4 são apresentados os campos de B_x para um arranjo bidimensional de quadrados com ε_γ igual a 0,84 e 0,36, respectivamente. Desta forma, os excelentes resultados mostrados nestas figuras permitem afirmar que o algoritmo computacional está bem implementado e é capaz de gerar novos resultados confiáveis com diferentes equações e geometrias.

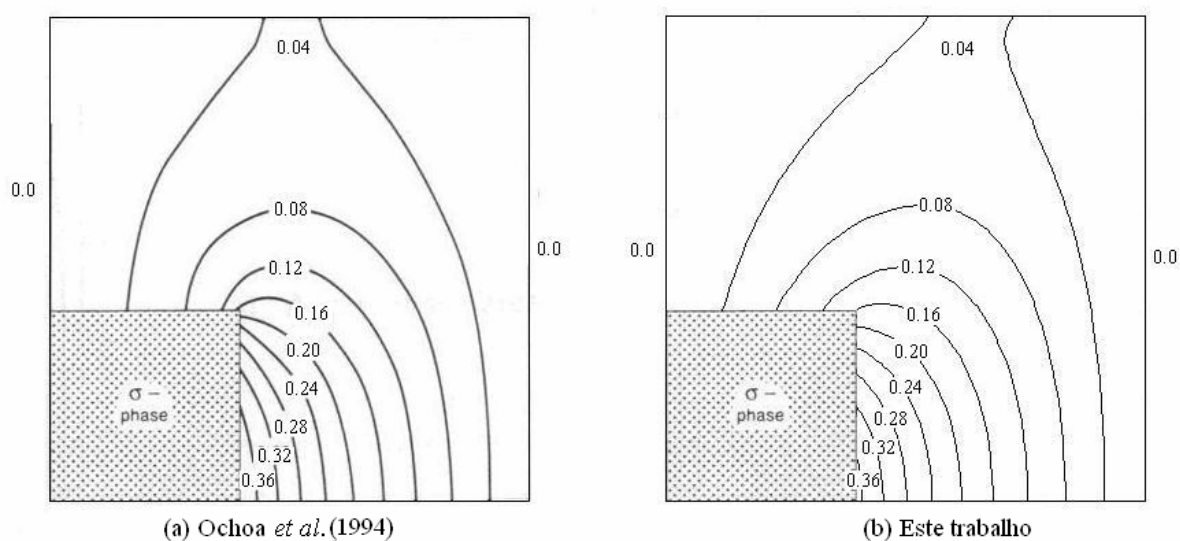


Figura 6.3 – Valores de B_x com ε_γ igual a 0,84 para

(a) Ochoa *et al.* (1994), (b) Este trabalho.

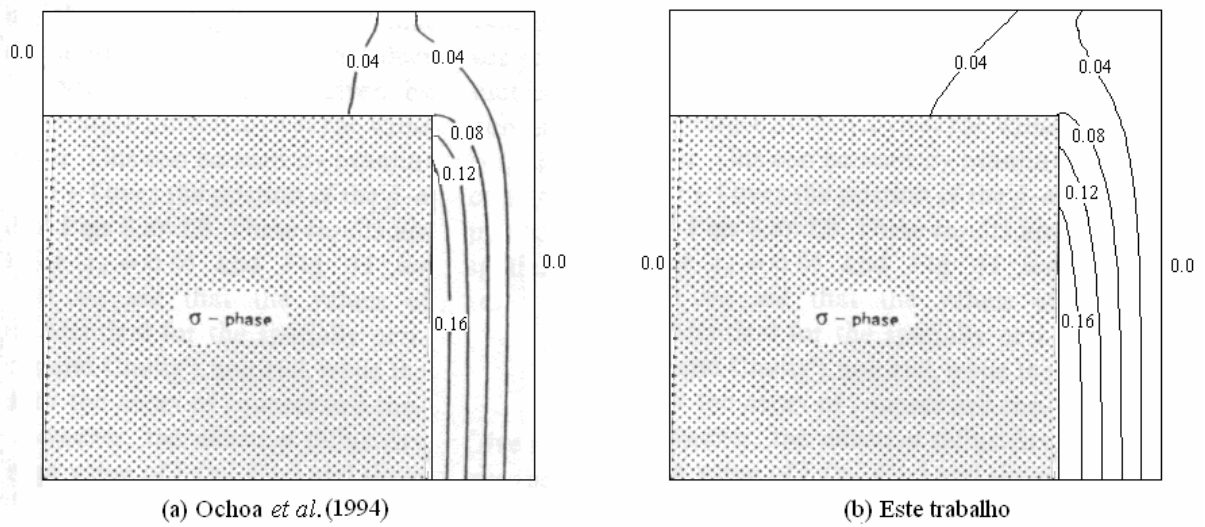


Figura 6.4 – Valores de B_x com ε_γ igual a 0,36 para

(a) Ochoa *et al.* (1994), (b) Este trabalho.

Para obtenção dos campos de b_x dos casos estudados anteriormente foi aplicada a condição de contorno de b_x prescrito e igual a zero nas faces oeste e leste do domínio computacional. Porém, segundo a Equação (6.1-3) deveria-se aplicar a condição de periodicidade em todos os contornos, exceto na interface $\gamma - k$. O problema de aplicar a condição de periodicidade em todos os contornos é que o problema não estaria bem posto, o que torna este processo inviável.

Para obter uma solução numérica mais exata das Equações (6.1-1) a (6.1-3), propõe-se neste trabalho aplicar a condição de b_x prescrito e igual a zero apenas na face oeste, sendo a condição de periodicidade aplicada nos contornos sul, norte e leste do domínio computacional.

A Figura 6.5 mostra a solução das equações do problema de fechamento da micro-escala com as condições de contorno comentadas acima para ε_γ igual a 0,84. Como pode-se observar os resultados de B_x próximo à interface $\gamma - k$ aproximam-se aos obtidos pelas condições de contorno anteriores.

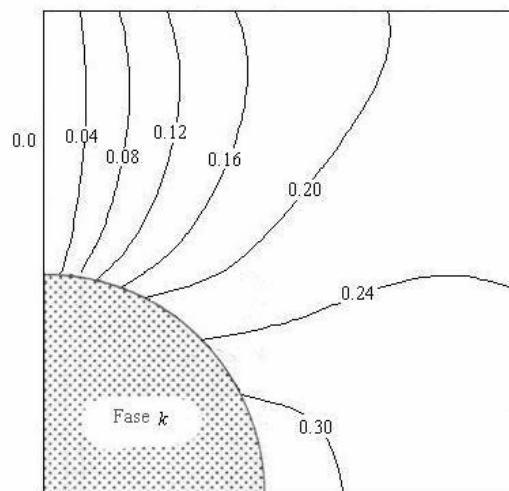


Figura 6.5 – Valores de B_x para ε_γ igual a 0,84.

A comparação entre os resultados experimentais e teóricos da difusividade efetiva, para um problema de difusão em poros sem reação química homogênea é ilustrado na Figura 6.6. Os resultados de Quintard (1993) foram obtidos para um arranjo de poros esféricos tridimensionais, Ryan *et al.* (1981) obteve a solução das Equações (6.1-1) a (6.1-3) para um arranjo bidimensional de quadrados, já os resultados experimentais foram obtidos para diferentes arranjos de poros desordenados. Os resultados gerados por este trabalho também são apresentados na Figura 6.6, sendo utilizado os arranjos de poros quadrados e cilíndricos.

Como se pode observar, os resultados das difusividades efetivas obtidos no presente trabalho estão em concordância com os resultados obtidos por outros autores e com os resultados experimentais. É conveniente lembrar que todos os resultados experimentais foram obtidos para um sistema desordenado e não periodicamente espaçado. O que nos permite concluir que a simplificação numérica considerando arranjos periodicamente espaçados pode ser utilizada neste caso.

As difusividades efetivas ilustradas na Figura 6.6 são para um problema de difusão em poros sem reação química homogênea, com Ψ igual a zero. Quando estuda-se o processo de tingimento com corantes reativos, o termo da reação de hidrólise do corante aparece nas equações do problema de fechamento, conforme pode ser observado nas Equações (3.1-83) a (3.1-85). Estas equações são resolvidas para um

arranjo de poros cilíndricos, pois estes se aproximam bastante ao empacotamento de fibras que formam o fio.

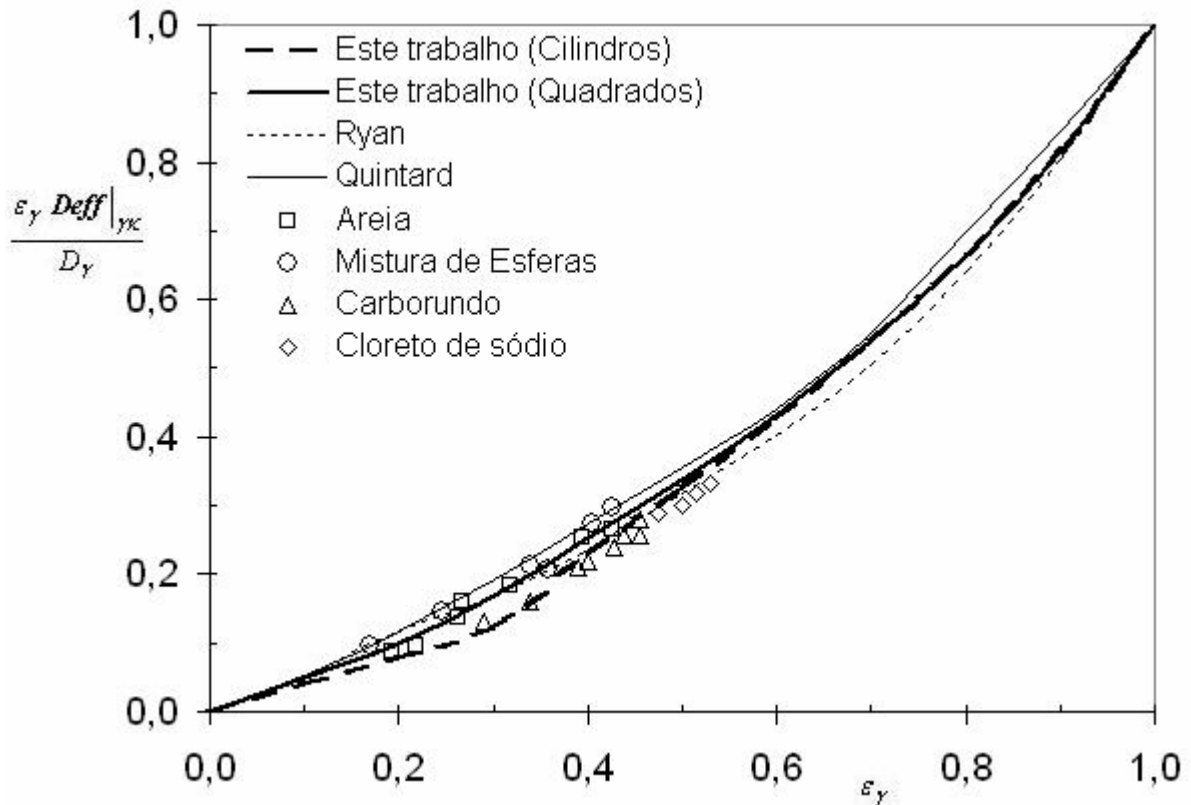


Figura 6.6 – Difusividade efetiva para variados arranjos de poros e porosidades sem reação química.

O valor da constante de reação de hidrólise (k_h), para o corante “C.I. Reactive Orange 107” a 60°C , utilizado para a solução do novo problema de fechamento é $4,243 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, conforme Equação (5.5-9), sendo a difusividade molecular (\mathcal{D}_γ) da ordem de $4,252 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

A Figura 6.7 apresenta os resultados do problema de fechamento deste trabalho, considerando um problema de difusão em poros com reação química homogênea. Estes resultados são comparados aos resultados numéricos deste trabalho e aos resultados experimentais para os problemas de difusão em poros com e sem reação química homogênea.

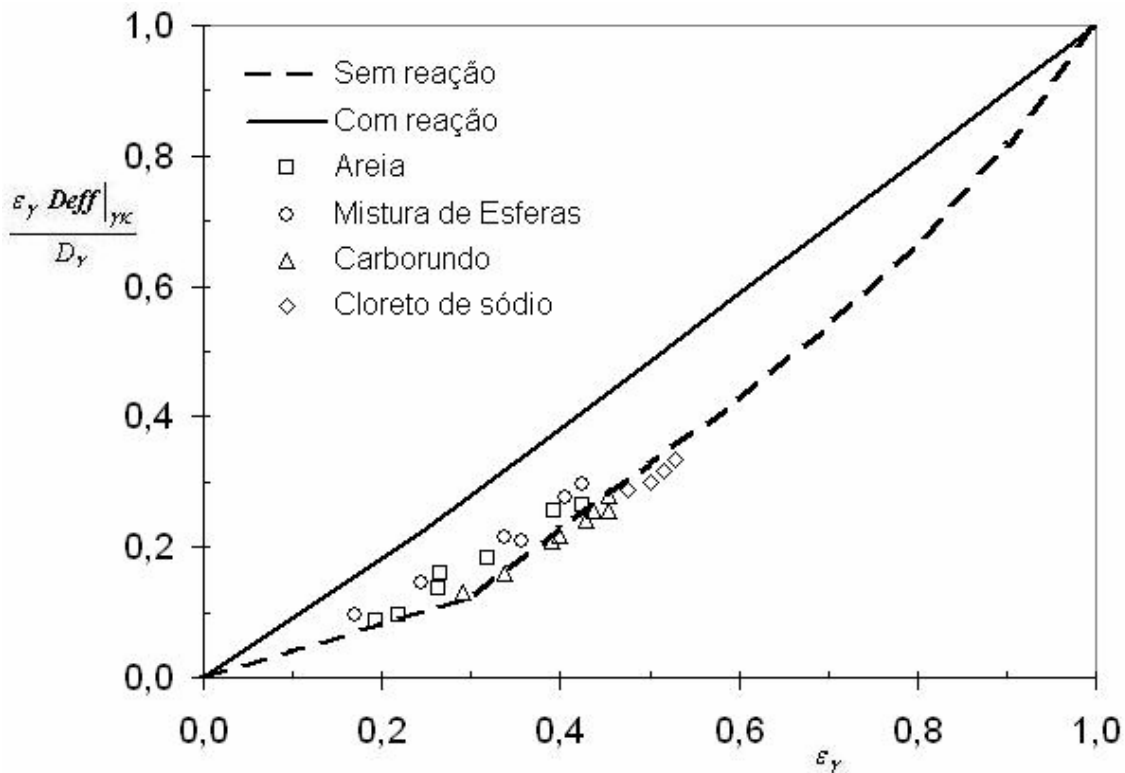


Figura 6.7 – Difusividade efetiva para problemas de difusão com e sem reação química.

Analisando-se a Figura 6.7 percebe-se que a difusividade efetiva para o problema difusivo com reação química homogênea é maior que a difusividade para o problema sem reação. Uma provável explicação para este aumento da difusividade efetiva, é que a reação de hidrólise consome o corante presente dentro do poro, facilitando o transporte do corante restante, o que resulta num aumento da difusividade efetiva.

6.2 – Resultados Numéricos do Problema de Fechamento da Escala Intermediária

Nesta seção são analisados os resultados numéricos obtidos através da solução dos problemas de fechamento da escala intermediária. O cálculo do tensor dispersão total e do tensor difusividade efetiva são obtidos através da solução dos problemas de fechamento, da fase β e região σ , respectivamente, sendo estes resultados apresentados a seguir.

6.2.1 – Resultados Numéricos do Problema de Fechamento da Fase β

Os problemas de fechamento obtidos na escala intermediária possibilitam o cálculo dos tensores dispersão total, bem como do coeficiente convectivo de transferência de massa. Neste trabalho é apresentado apenas a solução do problema de fechamento relacionado ao tensor dispersão total.

O problema de fechamento para a fase β resolvido neste trabalho é constituído pelas Equações (3.2-62) à (3.2-65) em conjunto com a Equação (3.2-82), sendo o termo $\varepsilon_\beta^{-1} \mathbf{u}_\beta$ desprezado, conforme hipótese simplificativa aplicada por Eidsath *et al.* (1983) e Plumb e Whitaker (1988a). A solução destas equações nos fornece o tensor dispersão hidrodinâmica e o tensor difusividade efetiva na fase β , que somados constituem o tensor dispersão total.

Como pode ser observado na Equação (3.2-62) o campo de velocidade \mathbf{v}_β deve ser conhecido para se resolver este problema de fechamento. O campo de \mathbf{v}_β e conseqüentemente o campo de $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$ podem ser obtidos resolvendo-se as equações de conservação da quantidade de movimento para alguma região representativa do meio poroso. Neste trabalho as equações de conservação da quantidade de movimento são resolvidas pela metodologia numérica descrita na seção 4.3.2, sendo utilizados o arranjo de poros cilindros em linha e em blocos, conforme apresentado nas Figuras 4.8 e 4.9 das páginas 107 e 108, respectivamente.

Os resultados numéricos deste trabalho são obtidos para o número de Reynolds da ordem de 0,006 e para uma grande faixa do número de Peclet, visando desta forma, fazer um comparativo dos resultados deste trabalho com os resultados experimentais e numéricos de outros autores, que são obtidos nestas mesmas condições. O número de Reynolds é dado pela Equação (6.2-1), sendo o número de Peclet calculado pela Equação (6.2-2),

$$\text{Re}_p = \frac{\rho_\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta D_h}{\mu_\beta} \quad (6.2-1)$$

$$Pe_p = \frac{\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta D_h}{\mathcal{D}_\beta} \quad (6.2-2)$$

onde ρ_β e μ_β são a massa específica e a viscosidade da fase β , respectivamente, $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ a velocidade média intrínseca no meio poroso, \mathcal{D}_β a difusividade molecular do corante na fase β e D_h o diâmetro hidráulico, definido pela Equação (6.2-3), conforme Eidsath *et al.* (1983).

$$D_h = 4 \left(\frac{V_p}{A_p} \right) \frac{\varepsilon_\beta}{1 - \varepsilon_\beta} \quad (6.2-3)$$

sendo V_p o volume da partícula e A_p a área superficial da partícula do meio poroso.

A Figura 6.8 apresenta o mapa de velocidade longitudinal, adimensionalizada pela equação $V_{\beta x} = v_{\beta x} / v_o$, onde v_o é a velocidade prescrita de entrada no meio poroso e $v_{\beta x}$ a velocidade longitudinal pontual no meio poroso.

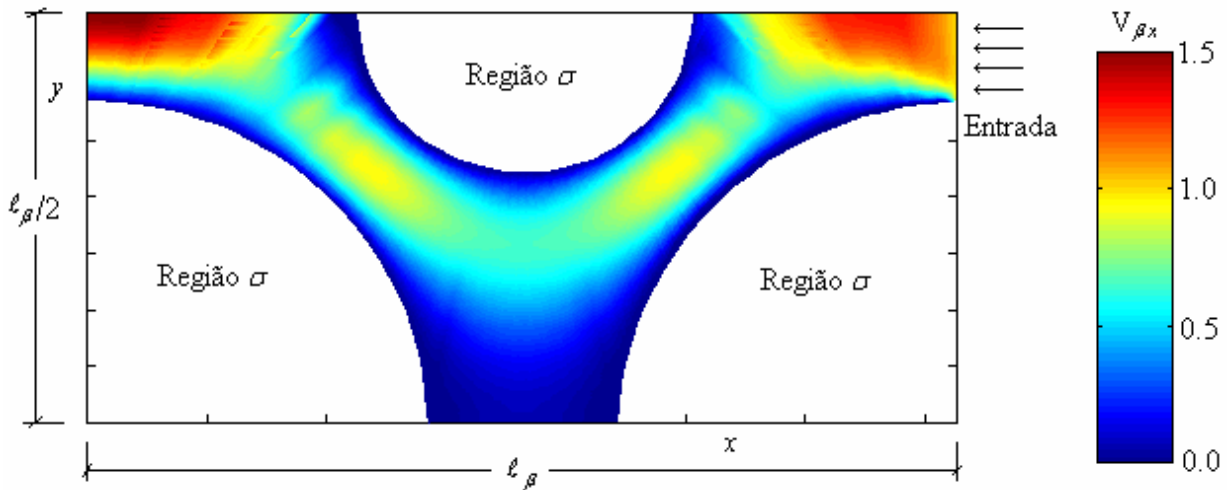


Figura 6.8 – Campo de velocidade $V_{\beta x}$ no meio poroso.

O campo de velocidade mostrado na Figura 6.8 é obtido através da solução das equações de conservação da quantidade de movimento para o arranjo de poro cilíndrico em bloco, com porosidade ε_β igual a 0,36. Percebe-se nesta figura, que a entrada de massa é feita pela face leste, sendo que a velocidade é maior longe da interface $\beta\text{-}\sigma$, interface esta onde a velocidade é igual a zero.

O campo de velocidade lateral, $V_{\beta y} = v_{\beta y} / v_o$, pode ser observado na Figura 6.9, onde verifica-se um escoamento descendente com velocidade negativa na primeira parte da região porosa e um escoamento ascendente na segunda parte, sendo este fenômeno alcançado em virtude do próprio arranjo.

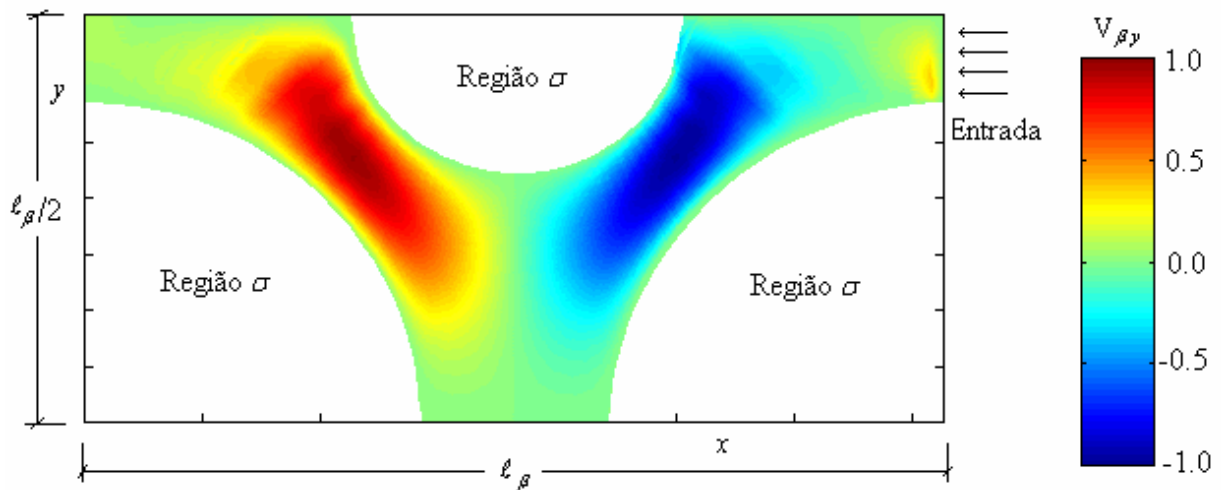


Figura 6.9 – Campo de velocidade $V_{\beta y}$ no meio poroso.

A Figura 6.10 mostra o sentido do vetor velocidade, onde se pode observar o comportamento do escoamento no meio poroso, que para este caso particular não possui nenhuma zona de recirculação. Este fenômeno ocorre devido ao baixo número de Reynolds aplicado no presente escoamento.

Com o campo de velocidade pontual obtido numericamente, é possível calcular a velocidade média intrínseca $\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta$ e conseqüentemente o desvio da velocidade $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$. De posse destas informações, o problema de fechamento constituído pelas Equações (3.2-62) a (3.2-65) é resolvido primeiramente para tingimento com corante não reativo, ou seja, com Ψ igual a zero.

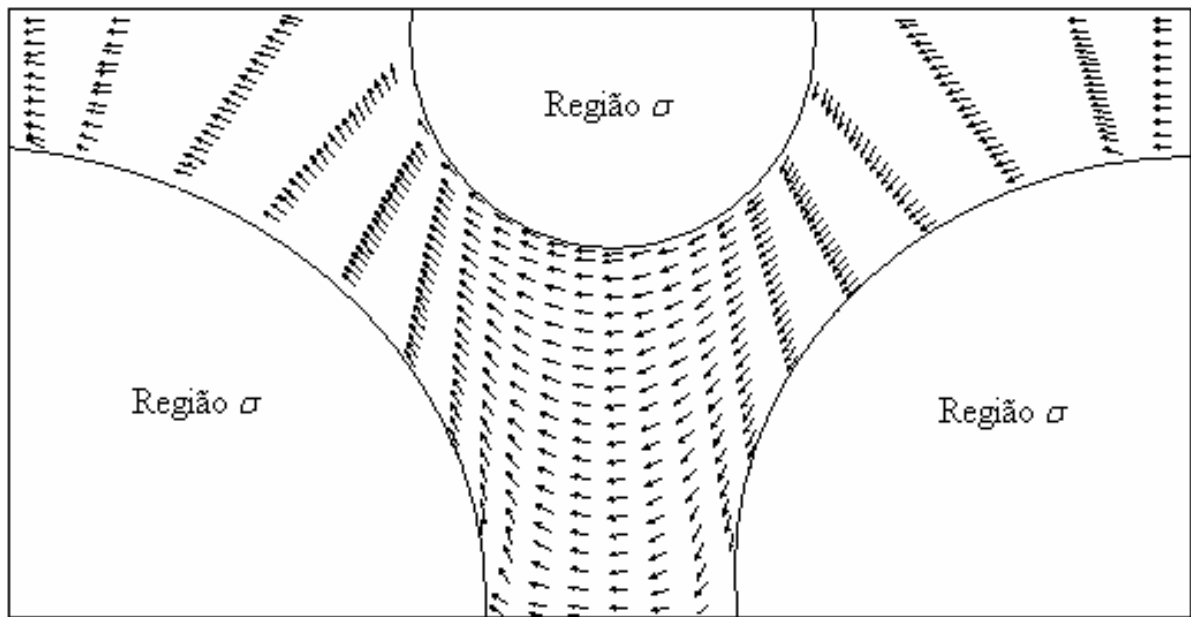


Figura 6.10 – Campo da resultante do vetor velocidade no meio poroso, com número de Reynolds igual a 0,006.

A Figura 6.11 ilustra os valores do componente longitudinal do tensor dispersão total adimensional, $\mathcal{D}_{\beta xx}^* / \mathcal{D}_\beta$, calculados teoricamente neste trabalho com os arranjos cilíndricos em linha e em bloco, com porosidade de 0,37. Como pode-se observar os resultados teóricos deste trabalho para o arranjo de cilindros em linha estão em muito boa concordância com os dados experimentais. Já os resultados teóricos para o arranjo de cilindros em bloco apresentam uma divergência para número de Peclet inferior a 40. Percebe-se também, a forte dependência da dispersão total com o número de Peclet em todos os resultados.

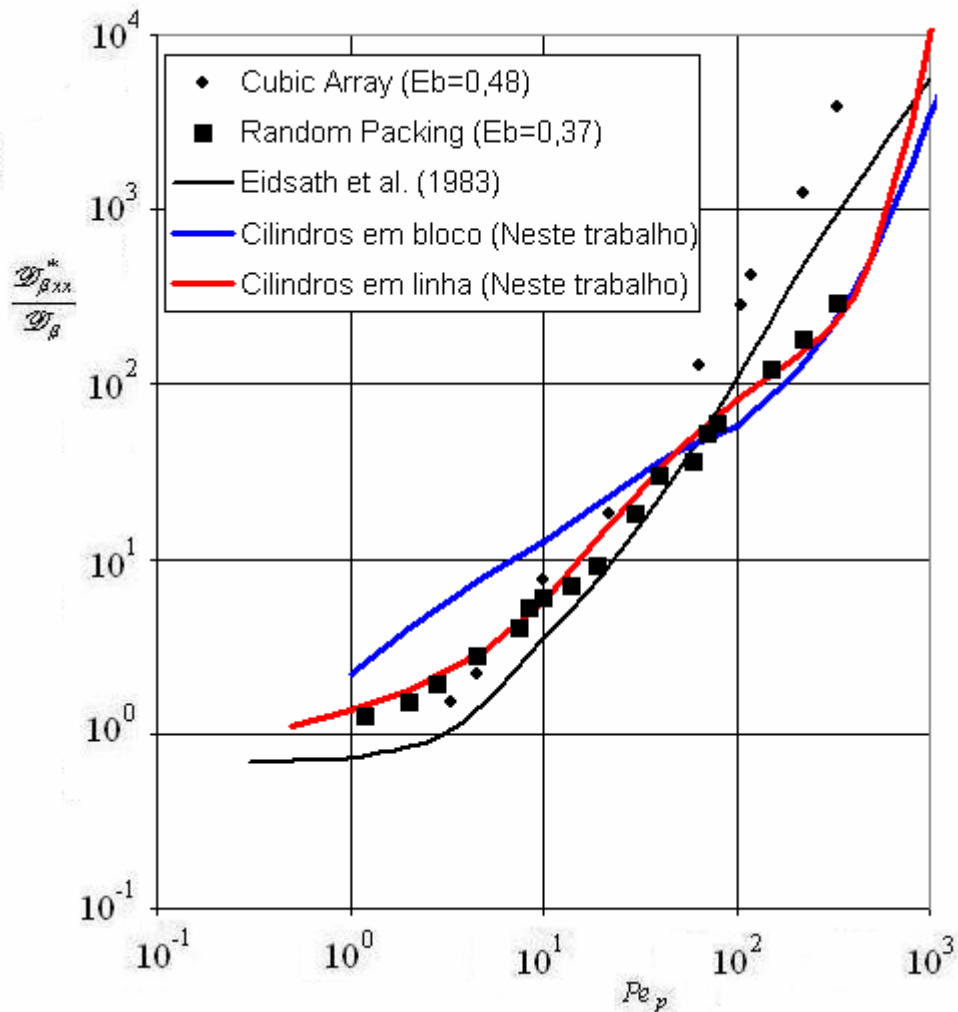


Figura 6.11 – Variação da dispersão total com o número de Peclet.

A dependência da dispersão total para uma faixa mais ampla do número de Peclet pode ser observada na Figura 6.12, onde é possível verificar que a divergência entre os resultados teóricos e os experimentais torna-se bem acentuada para número de Peclet superior a 1000.

Percebe-se na Figura 6.12 que os resultados experimentais da dispersão total tornam-se menos dependentes do número de Peclet, quando estes são superiores a 1000. Esta diminuição da dependência com o número de Peclet não é observada nos resultados teóricos. Dois fatores podem estar causando esta divergência, primeiro que para altos números de Peclet a turbulência torna-se importante, não podendo ser negligenciada na obtenção do campo de velocidade v_{β} . O outro fator que certamente influencia nos resultados teóricos é que nesta faixa de Peclet as restrições dadas pelas

Equações (3.2-52) e (3.2-54) não são válidas, conforme é apresentado na seção 3.3.3 deste capítulo. Esta dificuldade também é encontrada por outros autores, dentre eles Eidsath *et al.* (1983).

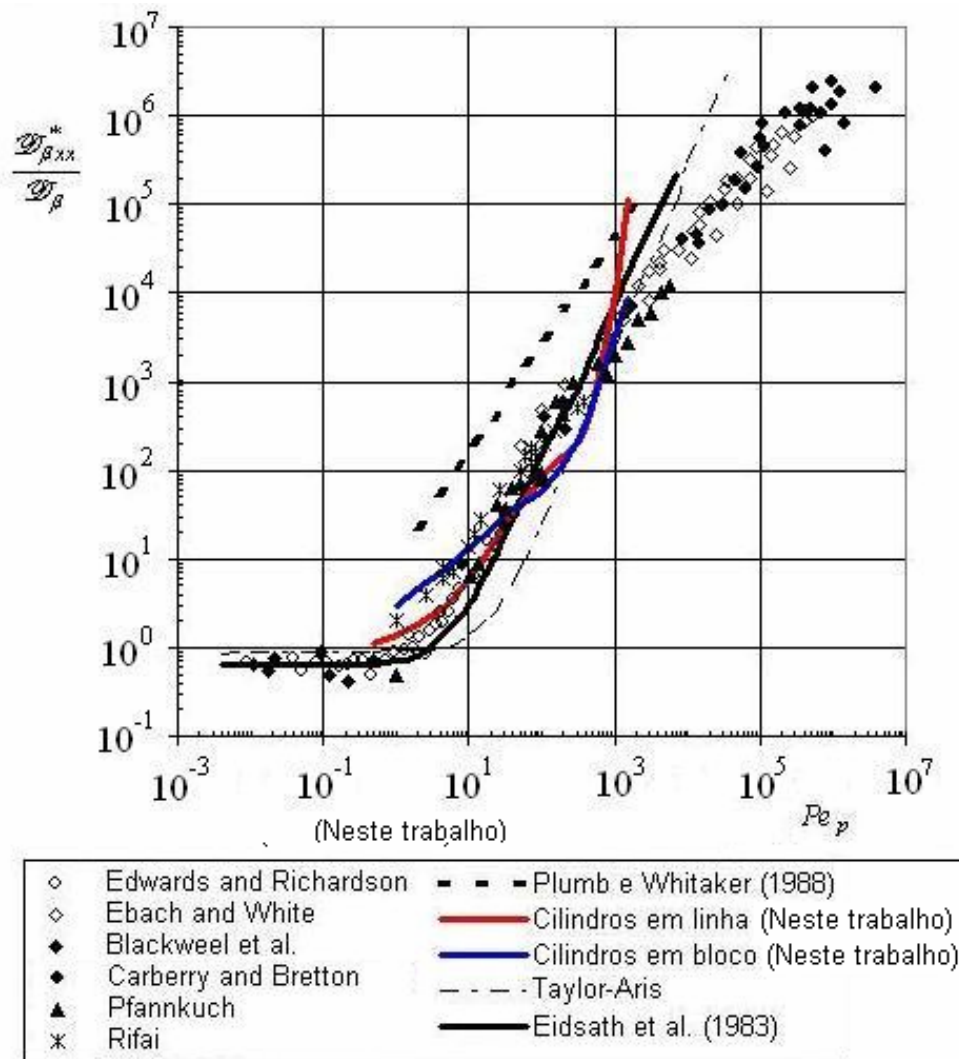


Figura 6.12 – Comparação dos resultados teóricos e experimentais da dispersão total.

Na Figura 6.13 os resultados teóricos da dispersão total obtidos neste trabalho para o arranjo de poros em blocos são comparados com os resultados teóricos de outros autores para uma faixa do número de Peclet de 0,1 a 10.000. Nesta figura o número de Peclet é definido pela Equação (6.2-4), diferente da definição apresentada pela Equação (6.2-2), utilizada nas figuras anteriores.

$$Pe = \frac{\langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \ell_\beta}{\mathcal{D}_\beta} \quad (6.2-4)$$

Onde ℓ_β é o comprimento característico apresentado na Figura 4.6.

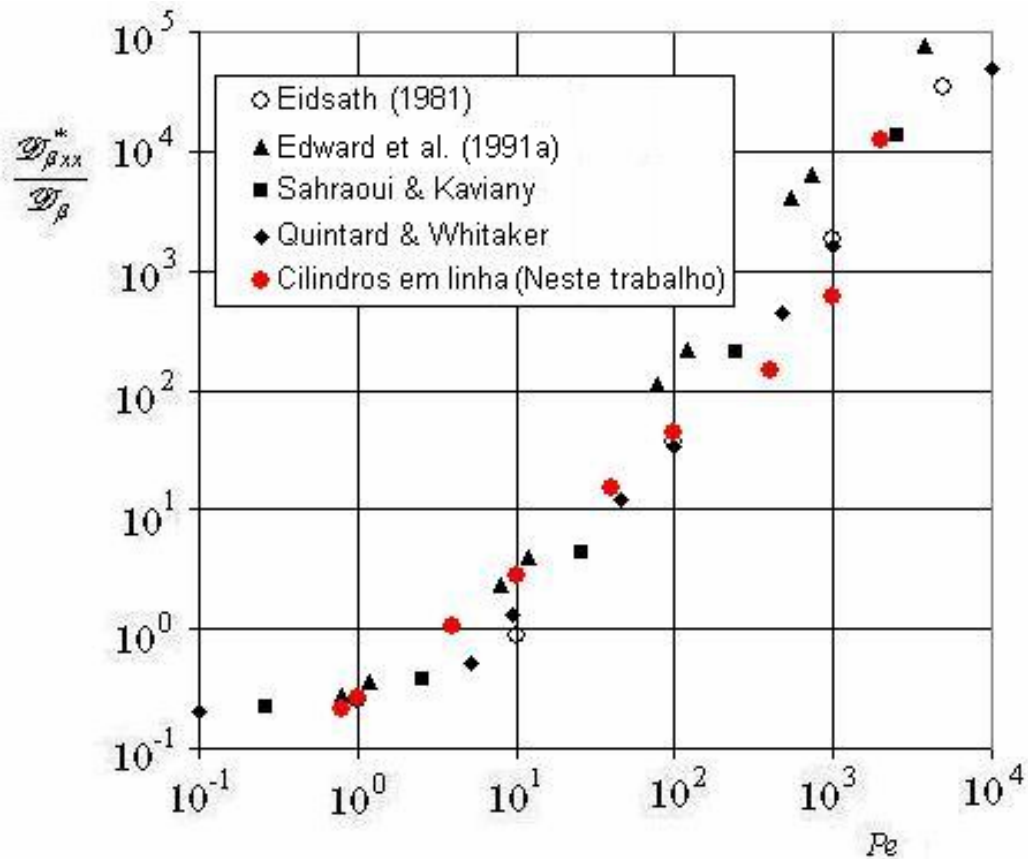


Figura 6.13 – Comparação com outros resultados teóricos.

Analisando-se a Figura 6.13 observa-se que os resultados da dispersão total deste trabalho estão em perfeita concordância com os resultados de Eidsath (1981) e Quintard e Whitaker (1993b), sendo os resultados de Edward *et al.* (1991a) um pouco superiores aos dos demais autores. É conveniente salientar que todos os resultados teóricos são obtidos com diferentes técnicas numéricas, Eidsath (1981) utiliza elementos finitos para solução das Equações (3.2-62) à (3.2-65) considerando um arranjo de cilindros em linha, sendo que Quintard e Whitaker (1993b) aplicam o método de volumes finitos para um arranjo cúbico.

Como pode ser observado os resultados teóricos do coeficiente de dispersão longitudinal mostraram ter uma boa concordância com os dados experimentais encontrados na literatura. Entretanto, esta boa concordância não se repete no cálculo do coeficiente de dispersão lateral, como pode ser visto na Figura 6.14. Nesta figura percebe-se que os resultados de Eidsath *et al.* (1983) são bem inferiores aos resultados experimentais, principalmente para o arranjo de cilindros em linha. A explicação apresentada por Eidsath *et al.* (1983) para este fenômeno é que os resultados teóricos são obtidos para um arranjo de poros ordenado, já os experimentos são realizados em sistemas desordenados. Este fator influencia muito mais na dispersão lateral, pois o campo de velocidade lateral, $v_{\beta y}$, é influenciado mais fortemente com a desordem do sistema.

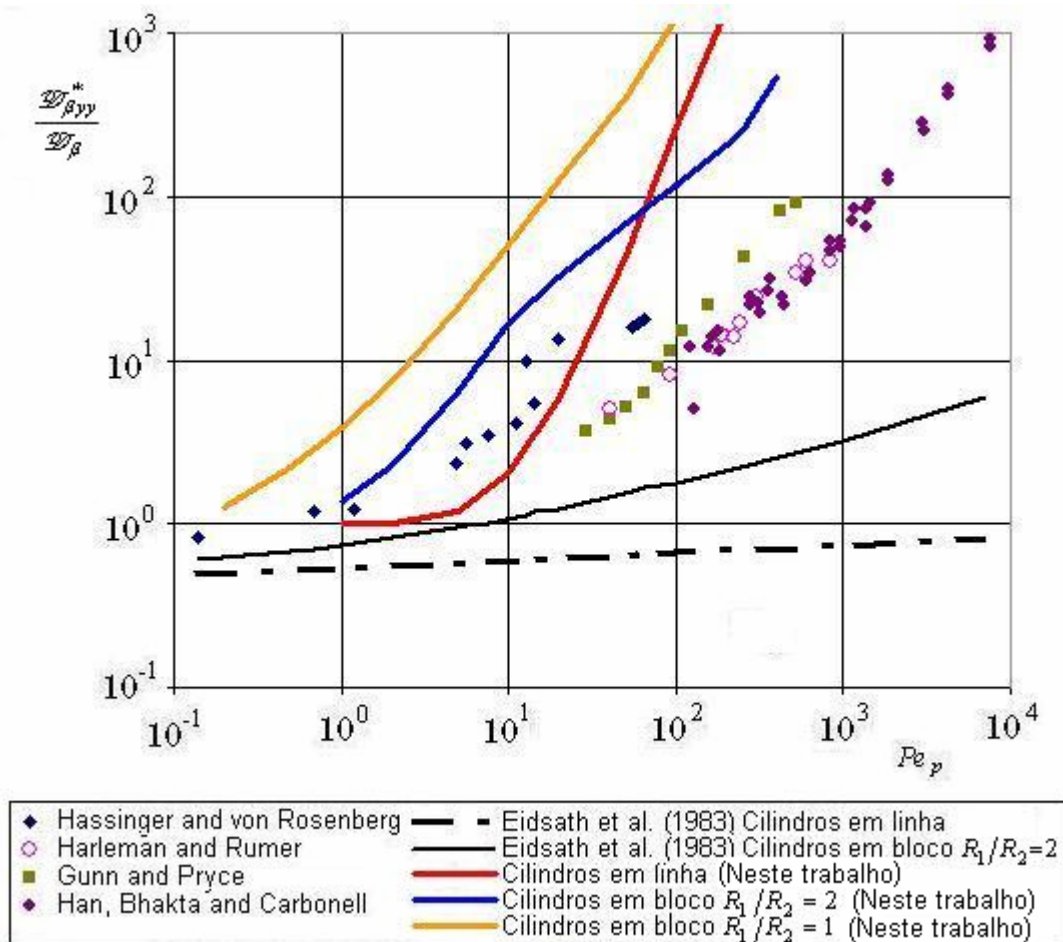


Figura 6.14 – Comparação dos resultados teóricos e experimentais da dispersão lateral.

Os resultados numéricos da dispersão lateral obtidos neste trabalho apresentam uma melhor concordância com os experimentos se comparados aos resultados de Eidsath (1981), onde observa-se uma influência mais forte do número de Peclet sobre a dispersão lateral. Uma possível explicação para esta diferença entre os dois resultados teóricos é que Eidsath (1981) obtêm o campo de velocidade v_β no arranjo de poros com algumas simplificações nas equações de conservação da quantidade de movimento, utilizando o método de elementos finitos, sendo que este trabalho resolve as equações completas com o método de volumes finitos.

Os resultados numéricos da dispersão total e da dispersão lateral apresentados nas figuras acima são para tingimentos com corantes não reativos. No entanto, quando utiliza-se corantes reativos nos tingimentos (Ψ igual a 1), observa-se através da Equação (3.2-62) que a reação de hidrólise do corante reativo influencia o campo de b_β e conseqüentemente influencia os valores da dispersão.

Nas figuras a seguir é analisada a influência que a reação homogênea (hidrólise do corante) exerce sobre a dispersão do corante na escala intermediária. O valor da constante de hidrólise (k_h) do corante “C.I. Reactive Orange 107”, é dado pela Equação (5.5-9) e é igual a $4,24 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 60°C .

A Figura 6.15 apresenta os resultados teóricos da dispersão total com e sem reação de hidrólise, onde percebe-se que a reação de hidrólise do corante tem pouca influência no cálculo da dispersão para número de Peclet pequeno. No entanto, observa-se que para número de Peclets altos, superior a 100, a reação de hidrólise afeta consideravelmente a dispersão total. Este fenômeno pode ser explicado analisando-se a Equação (3.2-62), pois quanto maior o número de Peclet menor deve ser o valor da difusividade, \mathcal{D}_β , para um número de Reynolds constante. Desta forma, a importância do termo difusivo na Equação (3.2-62) diminui, e conseqüentemente a influência do termo de reação de hidrólise aumenta, afetando mais fortemente a dispersão total.

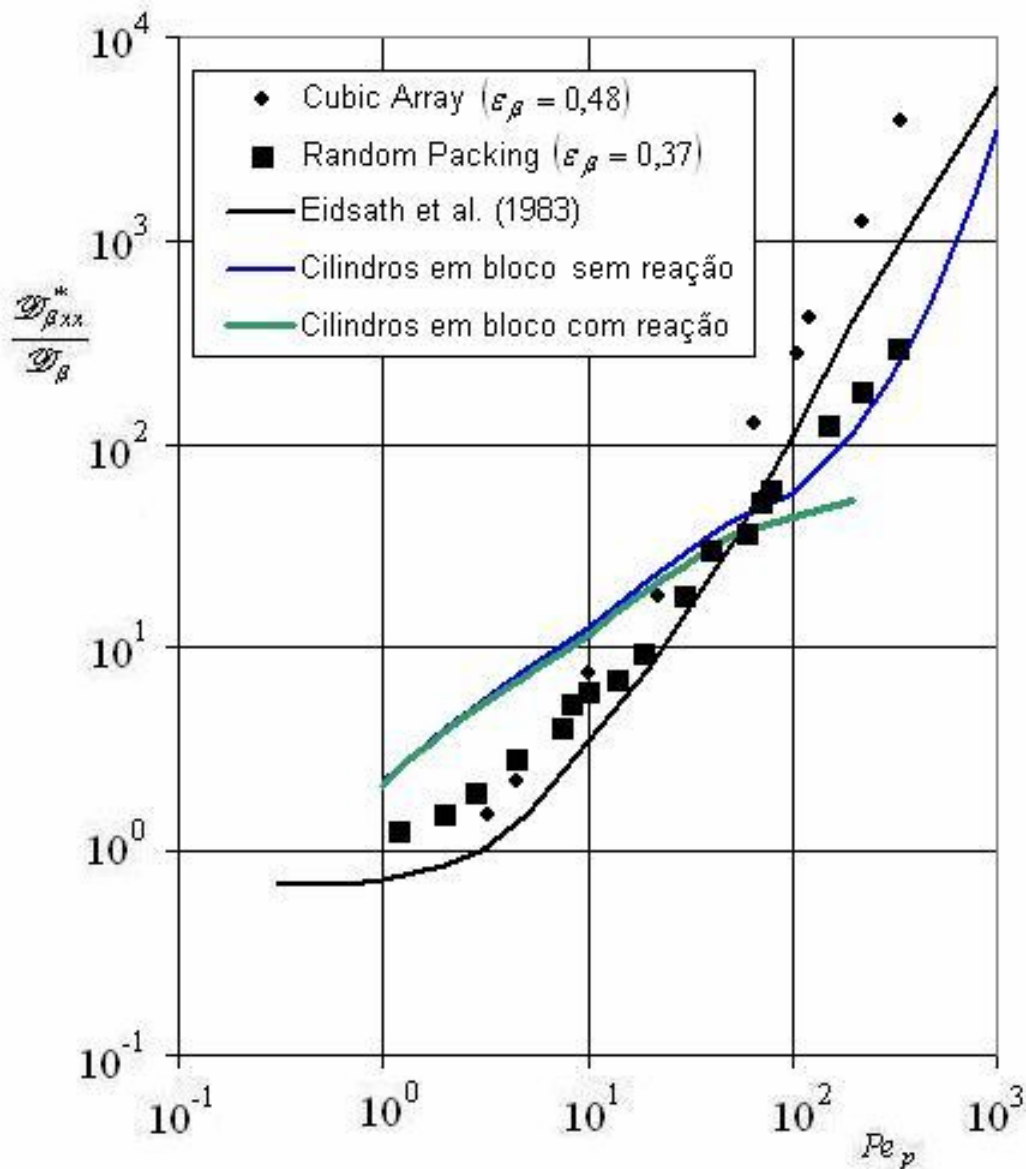


Figura 6.15 – Influência da reação de hidrólise na dispersão total.

A Figura 6.16 ilustra os resultados da dispersão lateral com e sem reação de hidrólise. É possível observar nesta figura que o comportamento dos resultados teóricos da dispersão lateral são afetados pela reação de hidrólise, sendo esta influência dependente do número de Peclet, similar ao fenômeno ocorrido no cálculo da dispersão total. No entanto, os resultados teóricos da dispersão lateral ainda ficam bem acima dos resultados experimentais, com uma dependência com o número de Peclet muito forte.

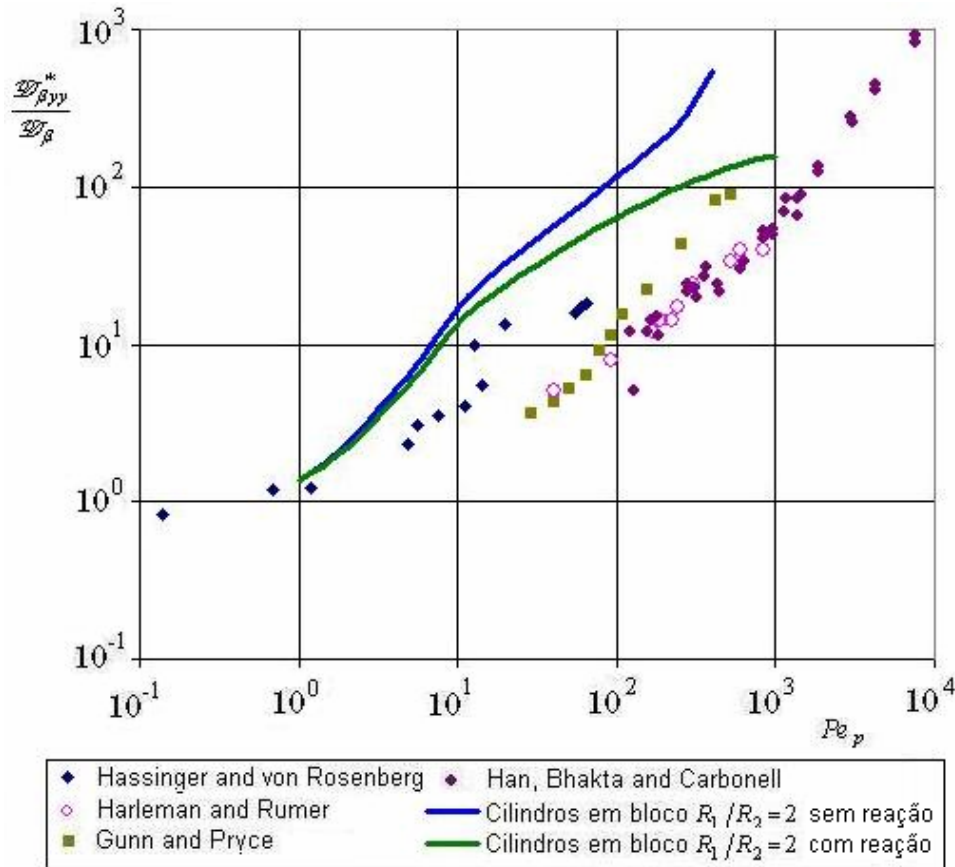


Figura 6.16 – Influência da reação de hidrólise na dispersão lateral.

6.2.2 – Resultados Numéricos do Problema de Fechamento da Região σ

O problema de fechamento obtido para a região σ é dado pelas Equações (3.2-66) a (3.2-69), onde pode-se observar a grande similaridade deste problema de fechamento com o problema de fechamento da micro-escala. É conveniente salientar que a região σ é a região interna do meio poroso, diferente da fase γ que é a região externa do meio poroso.

O resultado teórico da difusividade efetiva da região σ é independente da taxa de reação de hidrólise e de reação do corante com a fibra. Apesar destes dois termos aparecerem na Equação (3.2-66), eles não influenciam significativamente o campo de b_{σ} e conseqüentemente não influenciam no cálculo de \mathcal{D}_{σ}^* .

Para os processos de tingimento estudados o resultado teórico de $\mathcal{D}_{\sigma}^* / \mathcal{D}_{\sigma}$ é igual a 0,338.

6.3 – Predição da Cinética de Tingimento

O modelo matemático desenvolvido neste trabalho possibilita simular o tingimento de fios em bobinas com corantes reativos e não reativos, sendo esta generalização uma das contribuições deste trabalho.

Visando corroborar o modelo matemático simula-se o processo de tingimento de fios de algodão com o corante reativo “C.I. Reactive Orange 107”, sendo os resultados numéricos comparados aos resultados experimentais obtidos na indústria têxtil.

Durante o processo de tingimento o corante reativo é transferido do banho de tingimento para a superfície da fibra. A velocidade com que o corante é transferido depende das condições operacionais do processo, tais como: vazão do banho de tingimento, temperatura, porosidades da bobina, pH , entre outros. O grau de dependência da velocidade de tingimento com alguns parâmetros operacionais é avaliada pelo modelo matemático e apresentado nesta seção.

6.3.1 – Resultados Experimentais

Os resultados experimentais da cinética de tingimento de fio de algodão com o corante reativo “C.I. Reactive Orange 107” são obtidos pelo presente autor em uma indústria têxtil da região, nas temperaturas de 40 e 60 °C. Estes experimentos são realizados em um equipamento de tingimento em escala piloto, com capacidade de tingir apenas uma bobina.

O procedimento experimental é iniciado com a adição da bobina de fio de algodão e o aquecimento de 7 litros de água no equipamento até a temperatura desejada, que é mantida constante em todo o processo de tingimento. Em seguida são adicionados os produtos auxiliares, tais como o sal ($NaCl$) a 30,0 g/L e o detergente a 0,5 g/L. Nesta etapa inicia-se o processo de tingimento, onde este caracteriza-se inicialmente apenas pela difusão do corante para dentro do fio. A passagem do banho de tingimento sob estas condições é mantida por 20 minutos.

Após os 20 minutos é adicionada a barrilha (base fraca) ao banho de tingimento na concentração de $3,0 \text{ g/L}$, elevando-se o pH da solução de 6,5 para 7,6. Com a adição da barrilha e o consequente aumento do pH , a reação do corante com a superfície da fibra é iniciada. Esta nova solução do banho de tingimento circula pela bobina durante 5 minutos para o tingimento a 40°C e por 15 minutos para o tingimento a 60°C .

No final da segunda etapa do tingimento é adicionado hidróxido de sódio (NaOH) a $0,74 \text{ mL/L}$ de uma solução de soda a 50°Be , quando então o pH do banho de tingimento chega a 10,7. Este meio alcalino acelera bastante a reação do corante com a fibra e a reação de hidrólise, encerrando o processo de tingimento em apenas 20 minutos.

A relação de banho, RB deste tingimento é de $1/10 \text{ kg fibra seca} / \text{L}_{\text{banho}}$, sendo as amostras do banho de tingimento coletadas periodicamente durante todo o processo.

A concentração do banho de tingimento fora da bobina, $C_{A\eta}$ versus o tempo de tingimento para a temperatura de 40°C é graficada na Figura 6.17. Nesta figura são plotadas duas cinéticas de tingimento, a primeira com concentração inicial de corante igual a $0,846 \text{ g/L}$ e o segundo com concentração inicial de $1,470 \text{ g/L}$.

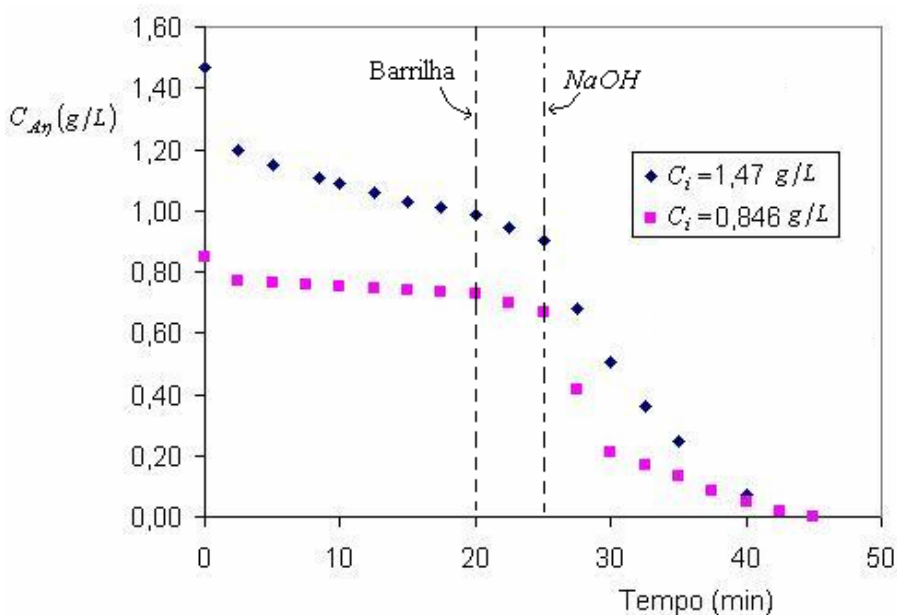


Figura 6.17 – Cinética do tingimento de fio de algodão a 40°C .

Como se pode observar na Figura 6.17, a primeira etapa do tingimento (quando se tem apenas sal e detergente como auxiliares), a concentração do corante no banho cai até uma faixa constante de concentração, que se mantém praticamente constante até o final desta etapa. Este fenômeno comprova a hipótese inicial de que não há reação do corante na primeira etapa do processo de tingimento, ocorrendo apenas uma difusão do corante para dentro do fio. Quando adiciona-se a barrilha percebe-se o início da reação do corante com a fibra, pois a concentração do corante no banho de tingimento, $C_{A\eta}$, é consumida com muita velocidade. Após a adição do hidróxido de sódio a reação torna-se ainda mais veloz, finalizando o tingimento.

Na Figura 6.18 apresenta-se a cinética de tingimento na temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, com concentrações iniciais de 0,408 e 2,060 g/L. Como pode-se observar o comportamento do tingimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ é similar ao tingimento a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, com as três etapas do tingimento bem definidas. Percebe-se também que o corante contido no banho de tingimento é consumido mais rapidamente no processo a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este fato ocorre devido ao aumento das taxas de reações do corante com a fibra e do corante com o íon hidroxila, que é proveniente do aumento de temperatura.

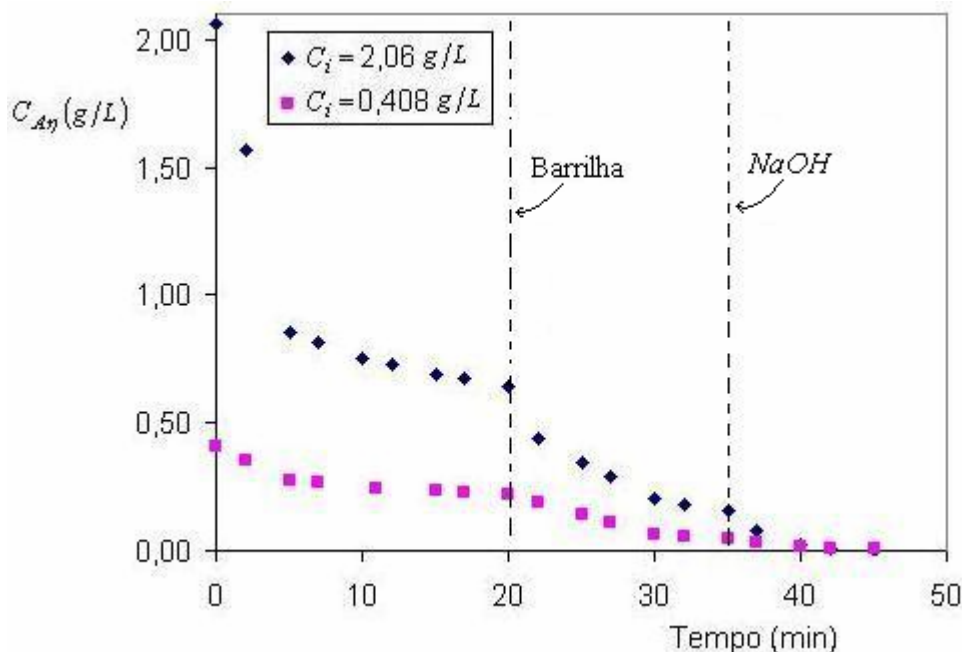


Figura 6.18 – Cinética do tingimento de fio de algodão a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.3.2 - Simulação Numérica

Os resultados experimentais apresentados nas Figuras 6.17 e 6.18 são utilizados para corroborar o modelo matemático desenvolvido neste trabalho, bem como a metodologia numérica empregada. As simulações numéricas são realizadas nas mesmas condições que os experimentos numéricos, inclusive no que diz respeito ao funcionamento do equipamento de tingimento em escala piloto.

Como já foi observado nas Figuras 6.17 e 6.18 a reação do corante com a superfície da fibra têxtil só ocorre quando adiciona-se a barrilha e o hidróxido de sódio no banho de tingimento. Portanto, a simulação do processo de tingimento é iniciada a partir da adição da barrilha, ou seja, após 20 minutos do início do tingimento.

A Tabela 6.1 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para simular o processo de tingimento de fio de algodão com o corante “C.I. Reactive Orange 107”.

A Figura 6.19 apresenta os resultados dos perfis de concentração de corante no banho de tingimento, $C_{A\eta}$ simulados para a temperatura de 40 °C e concentração inicial de corante igual a 0,846 g/L, sendo estes resultados comparados aos resultados experimentais. Percebe-se nesta figura que a cinética de tingimento é alterada fortemente com a adição de hidróxido de sódio, pois além da taxa de reação do corante com a fibra têxtil aumentar a taxa de hidrólise do corante aumenta intensamente. Observa-se também que os resultados teóricos da cinética de tingimento estão com uma boa concordância quando comparados aos resultados experimentais, sendo o erro máximo entre os resultados numéricos e os experimentais de 13,7 %. Este erro é calculado pela diferença entre a concentração de corante obtida numericamente e a obtida experimentalmente, relativamente à concentração de corante no tempo de 20 minutos.

Tabela 6.1 – Valores dos parâmetros do processo de tingimento de fio de algodão com o corante reativo “C.I. Reactive Orange 107”.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Relação de banho	RB	1/10	kg_{fib} / L_{banho}
Diâmetro superior interno da bobina	d'_1	0,041	m
Diâmetro superior externo da bobina	d'_2	0,137	m
Diâmetro inferior interno da bobina	d'_3	0,063	m
Diâmetro inferior externo da bobina	d'_4	0,159	m
Altura da bobina	H'	0,128	m
Volume da bobina	V_{bobina}	$1,931 \cdot 10^{-3}$	m^3
Número do fio	N	24/2	Ne
Raio médio de cada cabo do fio	R'_{fio}	$1,494 \cdot 10^{-4}$	m
Volume específico da fibra	V_{fibra}^{esp}	0,65	cm^3/g
Massa média das bobinas	M_{bobina}	595,90	g
Porosidade da fase γ	ε_γ	0,772	
Porosidade da fase k	ε_k	0,228	
Porosidade da fase β	ε_β	0,259	
Porosidade da região σ	ε_σ	0,741	
Área interfacial por unidade de volume da escala intermediária	$a_v _{\beta\sigma}$	9920,7	m^{-1}
Vazão de descarga da bomba	Q	25,84	L/min
Número de Reynolds	Re_p	1,10	
Número de Peclet	Pe_p	2602,0	
Volume do banho de tingimento	V	6,00	m^3
Coeficiente de difusão molecular	\mathcal{D}_γ	$4,252 \cdot 10^{-10}$	m^2/s
Tensor difusividade efetiva na fase γ	$\mathbf{Deff} _{\gamma\kappa}$	$3,275 \cdot 10^{-10}$	m^2/s
Tensor dispersão total longitudinal na fase β	$\mathcal{D}_{\beta xx}^*$	$1,008 \cdot 10^{-5}$	m^2/s
Tensor dispersão total lateral na fase β	$\mathcal{D}_{\beta yy}^*$	$1,063 \cdot 10^{-0}$	m^2/s
Tensor difusividade efetiva na fase σ	\mathcal{D}_σ^*	$1,105 \cdot 10^{-10}$	m^2/s
Coeficiente convectivo de transferência de massa	h	$1,67 \cdot 10^{-6}$	m/s

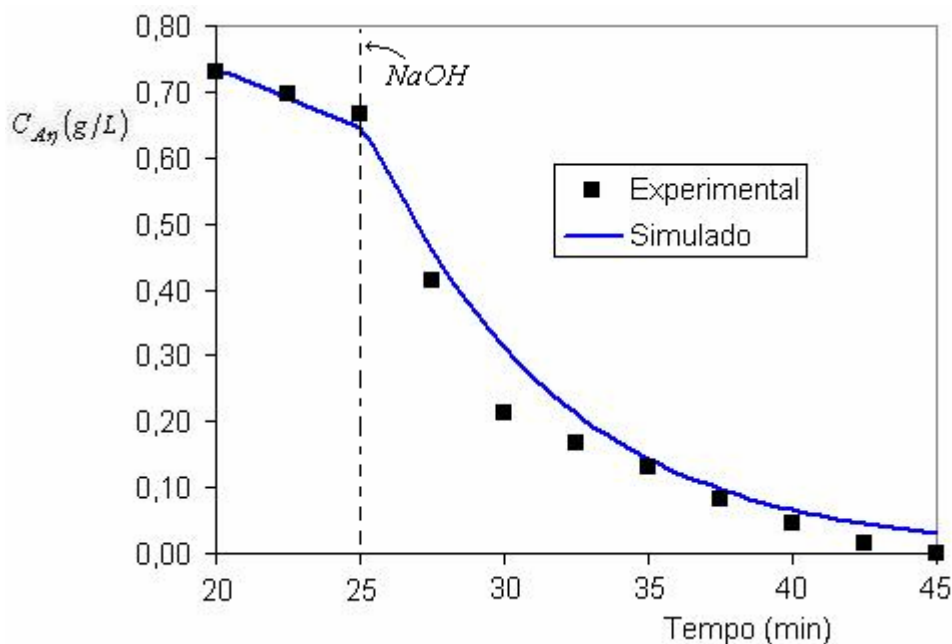


Figura 6.19 – Perfil de concentração do corante “C.I. Reactive Orange 107” a temperatura de 40°C e concentração inicial igual a $0,846\text{ g/L}$.

Os resultados experimentais da concentração de corante no banho são comparados aos resultados numéricos na Figura 6.20, para a concentração inicial de corante igual a $1,470\text{ g/L}$ e temperatura de tingimento igual a 40°C . Este caso também é simulado a partir dos 20 minutos iniciais de tingimento, quando a concentração de corante no banho é de $0,986\text{ g/L}$. Os resultados numéricos também apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais, sendo o maior erro encontrado de $8,3\%$.

As Figuras 6.21 e 6.22 apresentam uma comparação entre os perfis da concentração de corante no banho de tingimento experimental e aqueles obtidos pelo modelo matemático desenvolvido neste trabalho, para a temperatura de tingimento igual a 60°C . O erro máximo observado no tingimento apresentado pela Figura 6.21 é de $17,2\%$ e no tingimento mostrado na Figura 6.22 é de $11,6\%$.

É importante salientar que os valores das taxas de reação, bem como os valores das difusividades efetivas são alterados para a nova temperatura de tingimento, obtendo-se assim uma cinética de tingimento mais veloz, similar ao ocorrido nos experimentos realizados na indústria têxtil.

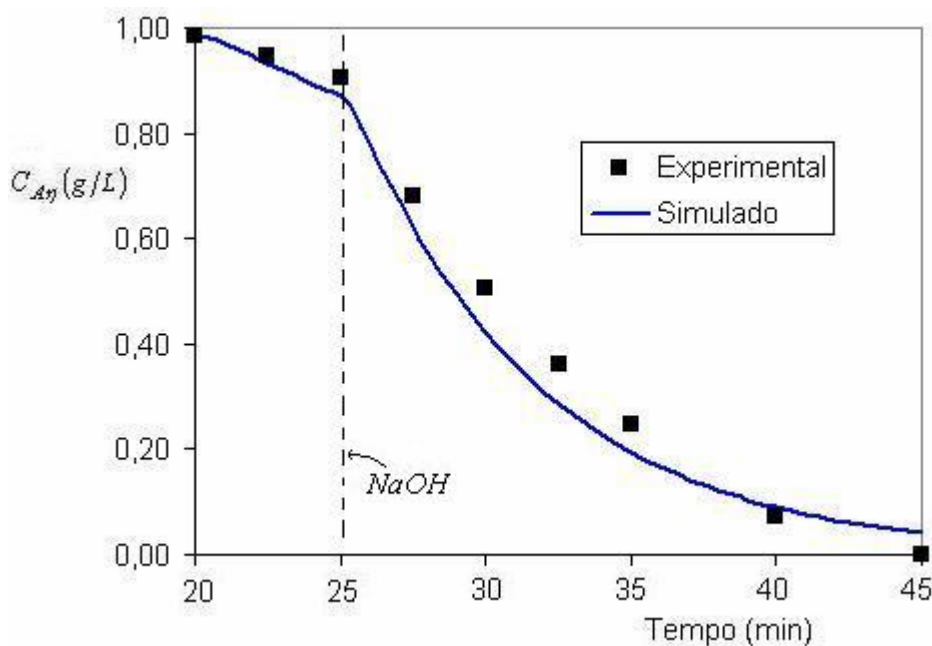


Figura 6.20 – Perfil de concentração do corante “C.I. Reactive Orange 107” a temperatura de 40 °C e concentração inicial igual a 1,470 g/L.

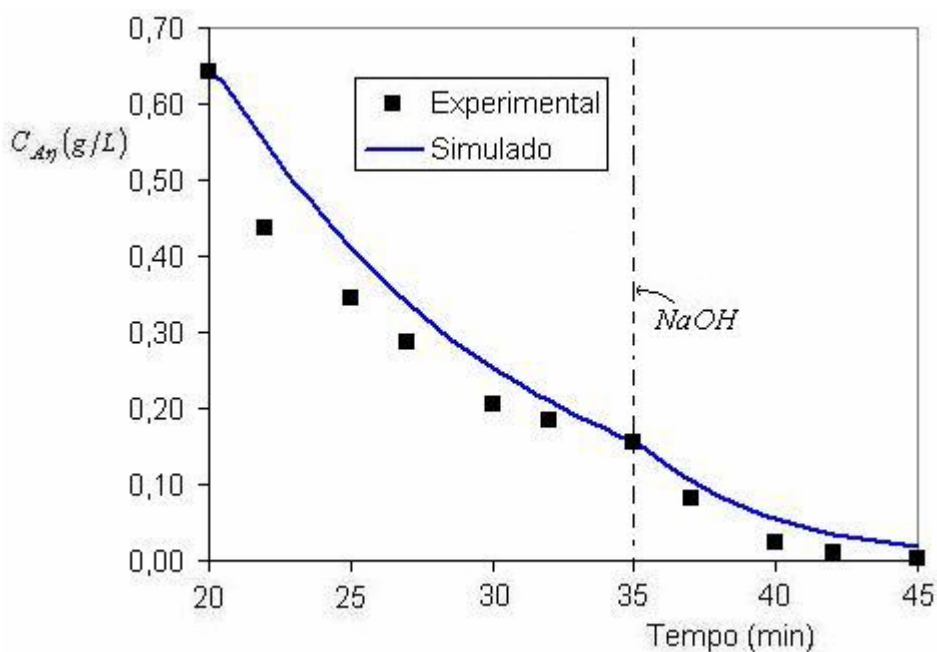


Figura 6.21 – Perfil de concentração do corante “C.I. Reactive Orange 107” a temperatura de 60 °C e concentração inicial igual a 2,060 g/L.

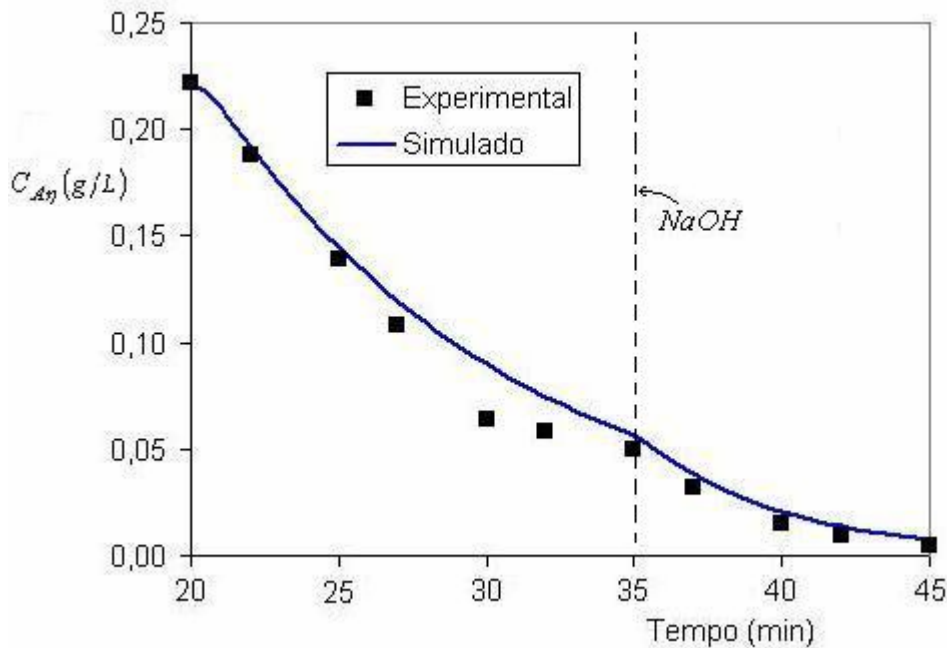


Figura 6.22 – Perfil de concentração do corante “C.I. Reactive Orange 107” a temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e concentração inicial igual a $0,408\text{ g/L}$.

Verifica-se nas Figuras 6.19 a 6.22 uma satisfatória concordância entre os resultados numéricos e os experimentais que nos permite validar o modelo proposto, bem como o código computacional desenvolvido.

Com a validação do código computacional que permite simular o processo de tingimento de fio de algodão com corante reativo é realizada uma análise do grau de dependência da velocidade de tingimento com a vazão volumétrica que atravessa a bobina, Q , com o coeficiente convectivo de transferência de massa e com a temperatura do processo.

A dependência da cinética de tingimento com a vazão do banho de tingimento pode ser observada na Figura 6.23, onde verifica-se que um aumento de quatro vezes na vazão proporciona uma redução de aproximadamente 2,2 % no tempo necessário para tingir uma bobina de fio, ou seja, aproximadamente 1 minuto. Este aumento de quatro vezes na vazão eleva em 75 % o coeficiente convectivo de transferência de massa. Percebe-se ainda pela Figura 6.23 que o ganho alcançado com o aumento da vazão e o consequente aumento no coeficiente convectivo de transferência de massa é

muito pequeno, não justificando o esforço que seria necessário para elevar a vazão de descarga da bomba.

É conveniente salientar que altos valores de vazão poderiam produzir uma deformação nas bobinas devido à excessiva pressão de descarga.

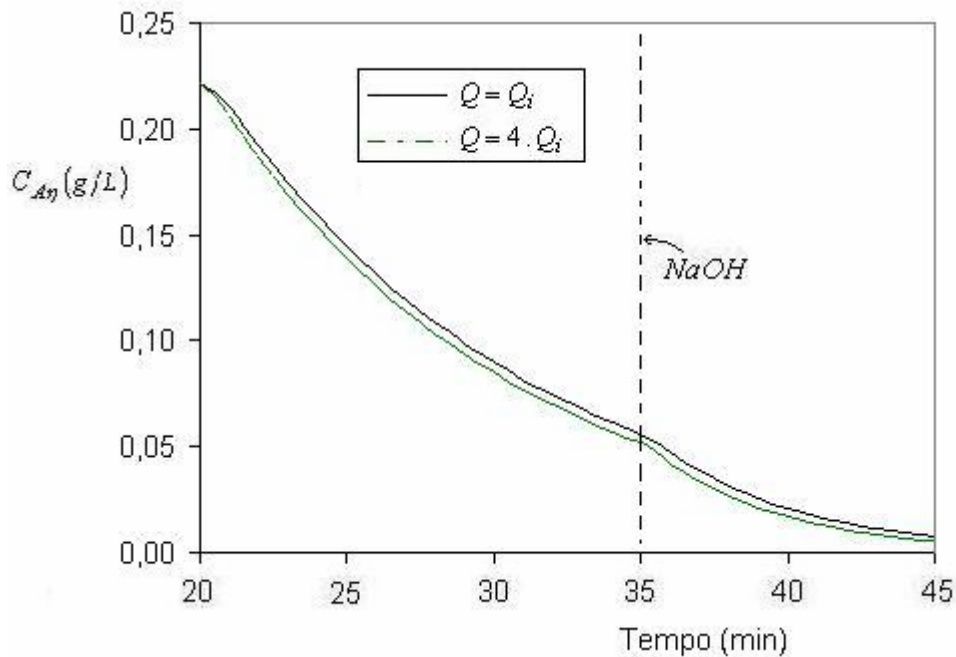


Figura 6.23 – Variação da cinética de tingimento com o aumento da vazão de reciclo.

A Figura 6.24 mostra a diferença na velocidade de consumo de corante que seria alcançada se a temperatura do processo fosse aumentada de 40 para 60 °C. Com o aumento de 20 °C na temperatura do banho de tingimento, obtêm-se uma redução de 14,4 % no tempo necessário para se consumir todo o corante do banho. Essa redução ocorre devido ao aumento das constantes das taxas de hidrólise e de reação do corante com a fibra.

É importante observar que um aumento excessivo na temperatura do banho de tingimento pode ocasionar um enorme aumento na taxa de reação de hidrólise, o que é indesejado, pois nesta situação o corante é consumido pela reação de hidrólise, sendo pouco aproveitado para tingir efetivamente o fio têxtil. Devido a este fator, os processos de tingimento com corante reativo normalmente não são realizados a temperaturas muito superiores a 60 °C.

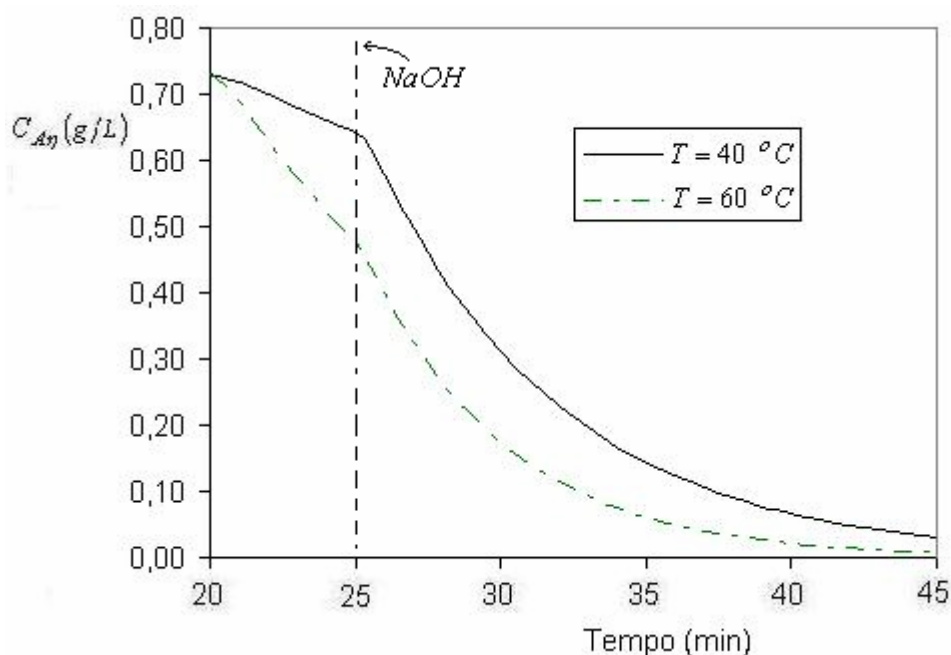


Figura 6.24 – Variação da cinética de tingimento com o aumento da temperatura do banho.

Analisando-se ainda os resultados apresentados nas Figuras 6.23 e 6.24, percebe-se que a etapa limitante no processo de tingimento de fio de algodão com o corante reativo “C.I. Reactive Orange 107” é a reação química heterogênea, ou seja, a reação do corante com a superfície da fibra têxtil. Este aspecto pode ser concluído uma vez que um aumento significativo do coeficiente convectivo de transferência de massa influencia pouco na cinética de tingimento. Portanto, pode-se afirmar que a resistência à transferência de massa do corante fora do fio para dentro do fio é desprezível se comparada à resistência imposta pela reação química heterogênea.

6.3.3 - Análise das Condições Restritivas

No decorrer do desenvolvimento do modelo matemático apresentado no capítulo 3, surgiram diversas restrições matemáticas que devem ser satisfeitas para garantir o bom desempenho do modelo matemático. Estas condições restritivas são dadas pelas Equações (3.1-48), (3.1-59), (3.1-69), (3.2-52) e (3.2-54), sendo

apresentados na Tabela 6.2 os valores dos parâmetros relacionados às restrições citadas acima.

Tabela 6.2 – Valores dos parâmetros para avaliação das condições restritivas.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Diâmetro da fibra	R_{fibra}	$8,52 \cdot 10^{-6}$	m
Número de fibras	n	14	
Raio do volume de controle da micro-escala	r_{σ}	$3,18 \cdot 10^{-5}$	m
Comprimento característico da micro-escala	L_c	$2,988 \cdot 10^{-4}$	m
Comprimento característico da fase γ	ℓ_{γ}	$1,6 \cdot 10^{-5}$	m
Comprimento característico da fase β	ℓ_{β}	$1,494 \cdot 10^{-4}$	m
Tempo característico	t^*	10,0	s
Constante de hidrólise	k_h	$4,37 \cdot 10^{-3}$	s^{-1}
Número de Peclet	Pe	1601,8	
Comprimento característico da derivada de $\tilde{C}_{A\beta}$	δ_{β}	$1,494 \cdot 10^{-4}$	m
Comprimento característico da escala intermediária	L	$7,95 \cdot 10^{-2}$	m

Para avaliar a restrição dada pela Equação (3.1-48) é necessário conhecer o valor da variável r_{σ} , que é o raio do volume de controle da micro-escala. Para se ter um volume representativo da micro-escala, estima-se que o valor de r_{σ} seja igual ao produto de 1/5 do número de fibras que compõe um fio e o raio médio de cada fibra, R_{fibra} , conforme Equação (6.3-1).

$$r_{\sigma} = \frac{n}{5} \cdot R_{fibra} \quad (6.3-1)$$

onde n é o número de fibras que compõe um fio têxtil que é aproximadamente igual a 70.

O comprimento característico L_c é associado à primeira derivada e o comprimento, L_{c1} é associado a segunda derivada da concentração da média intrínseca da fase fluida da micro-escala, sendo estes comprimentos considerados iguais ao diâmetro do fio. O comprimento característico associado a fase γ , ℓ_γ é calculado por Revello (2002) através de microscopia eletrônica, ficando este na faixa $1,6.10^{-5} m$. Já o comprimento característico associado a fase β , ℓ_β , é da ordem do raio do fio.

O tempo característico, t^* é o tempo suficiente para observar-se um comportamento transiente no processo em estudo. Como o tempo total do processo de tingimento de fio de algodão com corante reativo é da ordem de 45 minutos, estima-se que o tempo característico deste processo seja da ordem de 10 segundos, sendo esta estimativa bastante severa.

A constante da taxa de hidrólise, k_h é necessária para avaliar a restrição dada pela Equação (3.1-69), sendo que esta constante é calculada pela Equação (5.5-9), na temperatura de $60^\circ C$ e pH igual a 10,42.

A variável δ_β refere-se ao comprimento característico associado a derivada da flutuação da concentração da fase β . Como a flutuação da concentração ocorre de forma pontual na fase β , o comprimento característico δ_β pode ser estimado como sendo da mesma ordem de ℓ_β . Já o comprimento característico L é associado à primeira derivada da média do termo dispersivo, ficando este comprimento característico da ordem de grandeza do raio da bobina.

Com os valores dos parâmetros da Tabela 6.2 é possível verificar a validade das restrições impostas durante todo o desenvolvimento da modelagem matemática. Esta análise é apresentada na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Valores das condições restritivas do modelo matemático para o tingimento de fio de algodão com corante reativo “C.I. Reactive Orange 107”.

Condição restritiva	Valor do termo restritivo
$\frac{r_{\sigma}^2}{L_{\varepsilon} L_c} \ll 1$	$\frac{r_{\sigma}^2}{L_{\varepsilon} L_c} = 0,011$
$\frac{\mathcal{D}_{\gamma} t^*}{\ell_{\gamma}^2} \gg 1$	$\frac{\mathcal{D}_{\gamma} t^*}{\ell_{\gamma}^2} = 16,61$
$\frac{k_h \ell_{\gamma}^2}{\mathcal{D}_{\gamma}} \ll 1$	$\frac{k_h \ell_{\gamma}^2}{\mathcal{D}_{\gamma}} = 0,0026$
$\left(\frac{\ell_{\beta}}{L}\right) \ll 1$	$\left(\frac{\ell_{\beta}}{L}\right) = 0,0018$
$Pe \ll \frac{\ell_{\beta} L}{\delta_{\beta}^2}$	$Pe = 1601,8, \frac{\ell_{\beta} L}{\delta_{\beta}^2} = 532,1$
$\frac{\mathcal{D}_{\beta} t^*}{\ell_{\beta}^2} \gg 1$	$\frac{\mathcal{D}_{\beta} t^*}{\ell_{\beta}^2} = 0,19$

Como podemos verificar pela Tabela 6.3 as quatro primeiras restrições são respeitadas, o que corrobora as hipóteses simplificativas realizadas em função destas restrições. No entanto, as restrições dadas pelas Equações (3.2-52) e (3.2-54) são desrespeitadas. Estas condições restritivas são aplicadas para possibilitar a simplificação do termo dispersivo e do termo transiente, respectivamente, na equação do problema de fechamento da escala intermediária. Portanto, estas restrições influenciam somente no cálculo dos tensores dispersão total e dispersão lateral.

Analisando-se as Figuras 6.12 e 6.14 verifica-se que para valores de número de Peclet maior que 300 os valores de dispersão total e lateral se afastam dos resultados teóricos. Este fato ocorre em virtude da violação das restrições dadas pelas Equações (3.2-52) e (3.2-54), ou seja, para número de Peclet alto.

A violação destas condições restritivas também é verificada por Eidsath *et al.* (1983), que estima em 0,15 o valor do grupo adimensional dado pela Equação (3.2-54), quando se tem número de Peclet superior a 200.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A modelagem matemática desenvolvida neste trabalho apresenta um importante diferencial com relação aos modelos clássicos, incorporando todas as informações fenomenológicas relevantes do processo desde a micro-escala, que é formada pelas fibras têxteis e o banho de tingimento ao seu redor até a macro-escala, que é constituída pela bobina de fio e o banho de tingimento contido no equipamento de tingimento de fios em bobinas.

O modelo matemático final é constituído por três equações, a primeira descreve a concentração de corante no banho de tingimento fora da bobina (macro-escala), a segunda prediz a concentração de corante no banho fora do fio, porém, dentro da bobina (escala intermediária) e, a última equação, avalia a concentração do corante dentro do fio (micro-escala). Portanto, o modelo é capaz de calcular as diversas resistências à transferência de massa durante o processo de tingimento, não sendo necessário desconsiderar antecipadamente nenhum tipo de resistência que pode vir a ser importante, dependendo das condições operacionais de cada processo.

A metodologia numérica empregada para solução do modelo matemático mostra-se adequada, permitindo reproduzir a cinética de tingimento com boa precisão, quando comparado aos resultados experimentais obtidos junto à indústria têxtil, sendo o desvio máximo encontrado em todos os casos estudados de 17,2 %. O que corrobora o código computacional desenvolvido, bem como o modelo matemático.

Com a ajuda do código computacional desenvolvido é possível concluir que um aumento na vazão de reciclo do banho de tingimento para dentro da bobina altera

pouco a cinética de tingimento, não justificando o esforço que seria necessário para elevar a vazão de descarga da bomba. No entanto, o aumento de 20 °C na temperatura do banho de tingimento acelera o processo, diminuindo o tempo de tingimento em até 14,4 %.

Analisando-se ainda os resultados apresentados, percebe-se que a etapa limitante no processo de tingimento de fio de algodão com o corante reativo “C.I. Reactive Orange 107” é a reação química do corante com a superfície da fibra têxtil, sendo a resistência à transferência de massa do corante para dentro do fio desprezível se comparada à resistência imposta pela reação química heterogênea.

Os problemas de fechamento apresentados neste trabalho geram um conjunto de equações teóricas, que possibilitam calcular os tensores difusividades efetivas nas diferentes escalas, bem como o coeficiente convectivo de transferência de massa. Portanto, quase todos os coeficientes existentes no modelo podem ser calculados teoricamente, diminuindo bastante a necessidade de se utilizar informações experimentais para descrever o processo físico em estudo.

Os resultados numéricos das difusividades efetivas da micro-escala são apresentados para diferentes porosidades e arranjos de poros, obtendo bons resultados quando comparados aos resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura. Verificou-se também que o termo de reação de hidrólise influencia no cálculo dos tensores difusividades e dependendo das condições operacionais não podem ser desprezados.

Os coeficientes de dispersão longitudinal calculado teoricamente mostraram ter uma boa concordância com os dados experimentais encontrados na literatura. Entretanto, esta boa concordância não se repete no cálculo do coeficiente de dispersão lateral. A explicação mais provável para este fenômeno é que os resultados teóricos são obtidos para um arranjo de poros ordenado, já os experimentos são realizados em sistemas desordenados. Este fator influencia muito mais na dispersão lateral, pois o campo de velocidade lateral, $v_{\beta y}$, é influenciado mais fortemente com a desordem do sistema.

Como podemos verificar pela Tabela 6.3 as quatro primeiras restrições são respeitadas, o que corrobora as hipóteses simplificativas realizadas em função destas restrições. No entanto, as restrições dadas pelas Equações (3.2-54) e (3.2-56) são desrespeitadas.

As condições restritivas aplicadas durante o desenvolvimento do modelo matemático são respeitadas. No entanto, as restrições utilizadas para obter uma equação para a flutuação da concentração na fase β não são válidas quando o número de Peclet é elevado. Devido ao não cumprimento destas restrições, verifica-se que os valores de dispersão total e lateral calculados teoricamente se afastam dos resultados experimentais para valores de número de Peclet maior que 300.

Como sugestões para possíveis trabalhos futuros recomenda-se: resolver os problemas de fechamento utilizando-se sistemas não ordenados, com menos hipóteses simplificativas, que possibilite obter bons resultados do tensor dispersão total para uma faixa de número de Peclet maior. Resolver o problema de fechamento que permite calcular o coeficiente convectivo de transferência de massa, comparando os resultados teóricos encontrados com os resultados experimentais encontrados na literatura.

Seleção de novos casos para realização de novos testes de validação do modelo desenvolvido, sendo utilizados variados tipos de corantes e fibras têxteis.

Um estudo experimental mais aprofundado do processo de tingimento de fios em bobinas, no nível da micro-escala, incorporando o processo de entumecimento e zonas amorfas e cristalinas, em conjunto com estudos numéricos é bastante pertinente, o que certamente traria um ganho na eficiência do processo de tingimento e uma conseqüente redução dos custos e aumento de qualidade do produto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, M., MELO e CASTRO, E. M. “Manual de Engenharia Têxtil. Editora Fundação Calouste Gulbenkian”, Lisboa, v. 2, 1984.
- BRANDÃO, H. L. “Transferência de Massa no Processo de Biodegradação de Efluentes Líquidos em Reatores com Biofilmes”, Tese de Doutorado, Pós-Graduação Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2002.
- CARBONA, G. V. “Futuro de los Colorantes Reactivos sobre Celulósicas”, Colombia Textil, Medellín, v. 6, n. 70, p. 31-33, 1983.
- CEGARRA, J., PUENTE, P., VALLDEPERAS, J. “The Dyeing of Textile Materials”, Editora G. B. Paravia & C, Torino, Itália, 1992.
- CUNNINGHAM, A. “Coloración Controlada en la Tintura del Poliéster y sus Mezclas con Celulosa”, Colombia Textil, Medellín, n. 119, p. 47-61, 1995.
- DONGZHI, L., KUNYU, G., LUBAI, C. “The Hydrolysis Kinetics and Dyeing Properties of 3’-Carboxypyridino-triazine reactive Dyes”, Dyes and Pigments, v. 33, n. 2, p. 87-96, 1997.
- EIDSATH, A. B. “Flow and Dispersion in Spatially Periodic Porous Media: A Finite Element Study”, MS Thesis, Department of Chemical Engineering, University of California at Davis, 1981.

- EIDSATH, A. B., CARBONELL, R. G., WHITAKER, S., HERRMANN, L. R. "Dispersion in Pulsed Systems – III Comparison between Theory and Experiments for Packed Beds", *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 11, p. 1803-1816, 1983.
- EDWARDS, D. A., SHAPIRO, M., BRENNER, H., SHAPIRA, M. "Dispersion of Inert Solutes in Spatially Periodic, Two-Dimensional Model Porous Media", *Transport in Porous Media*, v. 6, p. 337-358, 1991a.
- EDWARDS, D. A., SHAPIRO, M., BRENNER, H. "Dispersion and Reaction in Two-Dimensional Model Porous Media", *Phys. Fluids*, v. 5, p. 837-848, 1991b.
- ERHARDT, T., BLUMCKE, A., BURGER, W., MARKLIN, M. e QUINZLER, G. "Curso Técnico Têxtil. Física e Química Aplicada – Fibras Têxteis – Tecnologia. Segunda Parte: Fibras Vegetais, Polímeros Naturais, Fibras Animais", 1ª Ed, E.P.U – Editora Pedagógica e Universitária Ltda e EDUSP – Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1973.
- ETTERS, J. N. "Linear Exhaustion Versus Migration: Which Is The Better Road To Rome", *J.S.D.C*, v. 112, p. 75-80, 1996.
- FRETLAND, W. D. "Controlling Fiber and Flow in Yarn Dyeing", *American Dyestuff Report*, v. 86, n. 9, p. 42-46, 1997.
- FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B. "Chemical Reactor Analysis and Design", Wiley, New York, 1990.
- GRAY, W. G. "A derivation of the Equations for Multiphase Transport", *Chemical Engineering Science*, v. 30, p. 229 – 233, 1975.
- GUELLI U. SOUZA, S. M. A. "Um Esquema Numérico Utilizando Variáveis Localizadas com Função Interpolação Completa para Solução de Problemas de Escoamento de Fluidos", Tese de Doutorado, Pós-Graduação Engenharia Mecânica, UFSC, 1992.

- GUPTA, A. S., THODOS, G., A.I.Ch.E. J., v. 8, p. 608, 1962. apud WELTY *et al.* (1983).
- HOMES, F. A.; WHITAKER, S. "The Spatial Averaging Theorem Revisited", Chem. Eng. Sci., v. 40, p. 1387-1392, 1985.
- KLANCNIK, M., GORENSEK, M. "Kinetics of Hydrolysis of Monofunctional and Bifunctional Monochloro-s-triazine Reactive Dyes", Dyes and Pigments, v. 33, n. 4, p. 337-350, 1997.
- LEVICH, V. G. "Physico-Chemical Hydrodynamics", Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, 1962.
- LINTON, W. H., SHERWOOD, T. K., Chem. Eng. Prog., v. 46, p. 258, 1950.
- MALISKA, C. R. "Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional", Ed. UFRJ, Rio de Janeiro, 1995.
- OCHOA-TAPIA, J. A. "Diffusion and Reaction in Heterogeneous Media", PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of California at Davis, 1988.
- OCHOA-TAPIA, J. A., DEL RIO, P. J. A., WHITAKER, S. "Bulk and surface Diffusion in Porous Media: An Application of the surface-Averaging Theorem", Chemical Engineering Science, v. 48, n. 11, p. 2061-2082, 1993.
- OCHOA-TAPIA, J. A., STROEVE, P., WHITAKER, S., "Diffusive Transport in Two-Phase Media: Spatially Periodic Models and Maxwell's Theory for Isotropic and Anisotropic systems", Chemical Engineering Science, v. 49, n. 5, p. 709-726, 1994.
- PAINE, M. A., CARBONELL, R. G., WHITAKER, S. "Dispersion in Pulsed Systems I: Heterogeneous Reaction and Reversible Adsorption in Capillary Tubes", Chemical Engineering Science, v. 38, p. 1781-1793, 1983.

- PATANKAR, S. V., SPALDING, D. B. “A Calculation Procedure for Heat, Mass and Momentum Transfer in Three-Dimensional Parabolic Flows”, *International Journal for Heat and Mass Transfer*, v. 15, p. 1787-1806, 1972.
- PERKINS, W. S. “Los Principios Básicos del Teñido Textil”, *Textiles Panamericanas*, v. 55, n. 4, p. 190-193, 1995.
- PERKINS, W. S. “Principios Básicos para el Teñido del Acrílico en la Actualidad”, *Textiles Panamericanas*, Atlanta, v. 57, n. 2, p. 82-85, 1997.
- PLUMB, O. A., WHITAKER, S. “Dispersion in Heterogeneous Porous Media 1. Local Volume Averaging and Large-Scale Averaging”, *Water Resources Research*, v. 24, n. 7, p. 913 – 926, 1988a.
- PLUMB, O. A., WHITAKER, S. “Dispersion in Heterogeneous Porous Media 2. Predictions for Stratified and Two-Dimensional Spatially Periodic Systems”, *Water Resources Research*, v. 24, n. 7, p. 927 - 938, 1988b.
- QUINTARD, M. “Diffusion in Isotropic and Anisotropic Systems: Three-Dimensional Calculations”, *Transport Porous Media*, v. 11, p. 187 - 199, 1993.
- QUINTARD, M., WHITAKER, S. “One and Two-Equation Models for Transient Diffusion Processes in Two-Phase Systems”, *Advances in Heat Transfer*, v. 23, New York: Academic, p. 369-465, 1993.
- QUINTARD, M., WHITAKER, S. “Transport in Ordered and Disordered Porous Media: Volume Averaged Equations, Closure Problems, and Comparison with Experiment”, *Chemical Engineering Science*, v. 48, p. 2537-2564, 1993b.
- QUINTARD, M., WHITAKER, S. “Transport in Ordered and Disordered Porous Media I: The Cellular Average and Use of Weighting Functions”, *Transport in Porous Media*, v. 14, p. 163-177, 1994a.

- QUINTARD, M., WHITAKER, S. "Transport in Ordered and Disordered Porous Media II: Generalized Volume Averaging", *Transport in Porous Media*, v. 14, p. 179-206, 1994b.
- QUINTARD, M., WHITAKER, S. "Convection, Dispersion, and Interfacial Transport of Contaminants: Homogeneous Porous Media", *Advances in Water Resources*, v. 17, p. 221-239, 1994c.
- RAITHBY, G. D., TORRANCE, K. E. "Upstream-Weighted Differencing Schemes and their Application to Elliptic Problems Involving Fluid Flow", *Computers and Fluids*, v. 2, p. 191-206, 1974.
- RAITHBY, G. D. "Prediction of Dispersion by Surface Discharge, Basin Investigation and Modelling Section", Canada Centre for Irland Waters, Burlington, Ontario, Canada, 1976.
- RANZ, W. E., *Chem. Eng. Progr.*, v. 48, p. 247, 1952. apud WELTY *et al.* (1983).
- REVELLO, J. H. P., ULSON DE SOUZA, A. A., ULSON DE SOUZA, S. M. G. "Modelagem e Simulação do Processo de Tingimento de Fios em Bobinas", 22st Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering, Campinas, SP, Brasil, 2001.
- REVELLO, J. H. P. "Tingimento de Fios em Bobinas", Tese de Doutorado, Pós-Graduação Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2002.
- ROBLEDO, J. C. "Principios de la Tintura a la Continua II", *Colombia Textil*, v. 32, n. 117, p. 37-42, 1995.
- RUIZ, E. N. "Teñido en Pieza Con Colorants Reactivos Remazol por Métodos de Impregnación en un Baño", *Colombia Textil*, p. 29-39, 1987.
- RUIZ, I. N. E., HOECHST REMEDIA, S. A. "Prevencion de Tailing Causado por Hidrolisis Mediante el Uso de una Técnica de Tintura en Estado Estacionario", *Colombia Textil*, Caracas, Venezuela, p. 29-39, 1987.

- RYAN, D., CARBONELL, R. G., WHITAKER, S. "A Theory of Diffusion and Reaction in Porous Media", AIChE Symposium Series, #202, v. 71, p. 46 – 62, 1981.
- SALAS, C. D. A. "Criterios de Selección de Colorantes Reactivos en Tintura a la Continua", Colombia Textil, v. 8, n. 83, p. 24-29, 1986.
- SCHNEIDER, G. E., ZEDAN, M. "A Modified Strongly Implicit Procedure for Numerical Solution of Field Problems", Numerical Heat Transfer, v. 4, p. 1-19, 1981.
- SHERWOOD, T. K., PIGFORD, R. L., WILKE, C. R. "Mass Transfer", McGRAW-HILL, 1975.
- SOUZA, D. P., ULSON DE SOUZA, A. A. "Geração de Malhas para a Solução de Hidrociclones, Utilizando Método Elíptico", ENPROMER, Universidade Federal de Santa Catarina, Anais em CD, Florianópolis, SC, Brasil, 1999.
- SOUZA, D. P. "Aplicação das Equações Fundamentais para a Solução do Escoamento em Ciclones e Hidrociclones", Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação Engenharia Química, UFSC, 2000.
- TELEGIN, F. "Convective Mass Transfer in Liquid Treatment Processes", *J.S.D.C.*, v. 114, p. 49-55, 1998.
- TROTMAN, E. R. "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", 6^a ed, Editora Charles Griffin & Company Limited, England, 1984.
- ULSON DE SOUZA, A. A., WHITAKER, S. "The Modelling of Textile Dyeing Process Utilizing the Method of Volume Averaging", Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 20, n. 4, p. 445 - 453, 2003.
- VAN DOORMAAL, J. P., RAITHBY, G. D. "Enhancements of the SIMPLEC Method for Predicting Incompressible Fluid Flows", Numerical Heat Transfer, v. 7, p. 147 - 163, 1984.

- WAKAO, N., FUNAZKRI, T. “Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-Fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds”; Correlation of Sherwood Numbers, Chem. Eng. Sci., v. 33, p. 1375-1384, 1975.
- WELTY, J. W., WICKS, C. E., WILSON, R. E. “Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer”, 3^a Edition, John Wiley & Sons, 1983.
- WEN, J., ZHENGHUA, Z., KONGCHANG, C. “Study on the Hydrolysis Kinetics of Vinylsulfonyl Reactive Dye-Fiber Bond”, Dyes and Pigments, v. 10, p. 217-237, 1989.
- WHITAKER, S. “A Simple Geometrical Derivation of the Spacial Averaging Theorem”, Chem. Engr. Ed., v. 19, p. 18-21, 50-52, 1985.
- WHITAKER, S. “Theory and Applications of Transport in Porous Media: The Method of Volume Averaging”, London: Kluwer Academic, p. 219, 1999.
- WILSON, E. J.; GEANKOPOLIS, C. J., Ind. Eng. Chem. Fund., v. 9, p. 9, 1966. apud WELTY *et al.* (1983).
- YOSHIDA, F., RAMASWAMI, D., HOUGEN, O.A., *AIChEJ*, v. 8, n. 5, 1962. apud WELTY *et al.* (1983).
- YOSHIDA, H., AKIHISE, O., KATAOKA, T. “Adsorption of Acid Dye on Cross-Linked Chitosan Fibers: Equilibria”, Chemical Engineering Science, v. 48, n. 12, p. 2267-2272, 1993.